

538.975

**ВЗРЫВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АМОРФНЫХ ВЕЩЕСТВ****В. А. Шкловский, В. М. Кузьменко**

(Харьковский физико-технический институт АН УССР)

**СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	311
2. Экспериментальное исследование кристаллизации аморфных веществ . . . . .	313
2.1. Некоторые особенности микроструктуры аморфных пленок. 2.2. Кристаллизация аморфных веществ при отогреве. 2.3. Иницирование взрывной кристаллизации локальным импульсом энергии. 2.4. Спонтанное возникновение взрывной кристаллизации. 2.5. Зависимость параметров взрывной кристаллизации от условий эксперимента. 2.6. Особенности взрывной кристаллизации, поддерживаемой внешними источниками энергии.	
3. Тепловая бистабильность кристаллизации аморфных веществ: феноменологический подход . . . . .	321
3.1. Тепловая неустойчивость и бистабильность кристаллизации стекол: качественное рассмотрение. 3.2. Количественные критерии тепловой бистабильности и взрывной кристаллизации стекол. 3.3. Теплоотвод от фронта кристаллизации. 3.4. Нестационарные эффекты.	
4. О сравнении теории и эксперимента . . . . .	331
4.1. Классификация стекол по степени их устойчивости к взрывной кристаллизации. 4.2. Критические толщины и радиусы: теория и эксперимент. 4.3. Влияние кристаллических центров и примесей на взрывную кристаллизацию.	
5. Заключение . . . . .	335
Список литературы . . . . .	336

**1. Введение.** Одним из интересных (и важных с прикладной точки зрения) вопросов в физике аморфного состояния вещества (стекла) \*) является вопрос о термической устойчивости такого состояния по отношению к кристаллизации под действием однородного или локального нагрева. Работы последних лет показали, что многие задачи тепловой устойчивости стекол в общезначимом плане относятся к тому кругу вопросов нелинейной неизотермической макрокинетики, который традиционно исследуется в физике горения и взрыва <sup>1,2</sup>.

Вместе с тем решение указанных задач с использованием представлений и методов, сложившихся в теории кристаллизации <sup>3,4</sup>, позволяет продвинуться в изучении ряда вопросов теории неизотермического распада стекол дальше, чем это сделано в качественно аналогичных задачах химической кинетики. Таким образом, взаимодействие двух на первый взгляд независимых разделов нелинейной макрокинетики оказывается для них взаимно плодотворным. Подчеркнем, однако, что сама возможность такого взаимопроникновения идей и результатов обусловлена определенной спецификой стекол, которую следует обсудить теперь более подробно.

Согласно общепринятым представлениям (см., например, <sup>5,6</sup>) аморфные вещества по своей природе являются конфигурационно замороженными мета-

\*) В дальнейшем, несмотря на встречающиеся в литературе разногласия, мы будем использовать термины «аморфное вещество» и «стекло» как синонимы.

стабильными (а иногда и лабильными<sup>7)</sup> состояниями вещества без дальнего порядка, и ниже так называемой температуры стеклования  $T_g$  они стабилизируются за счет «кинетического» фактора — большой (превышающей  $10^{13}$  —  $10^{15}$  пуаз) вязкости. Вследствие своей термодинамической квазиравновесности стекла подвержены влиянию и другого, дестабилизирующего фактора, пропорционального разности термодинамических потенциалов аморфного и равновесного (кристаллического) состояний. Даже в отсутствие внешних воздействий это обуславливает релаксацию аморфного вещества к менее неравновесному состоянию. Известно<sup>5,8</sup> два вида такой релаксации — гомогенная и гетерогенная.

Гомогенная релаксация (называемая чаще структурной) происходит однородно во всем объеме образца с сохранением его аморфности, что, конечно, лишает понятие «аморфное состояние» того однозначного термодинамического смысла, который принято связывать с равновесным состоянием кристалла. В процессе структурной релаксации изменяется ближний порядок, что сопровождается обычно лишь небольшим понижением степени неравновесности стекла. Теплота превращения в стабильную фазу, которая может служить мерой такой неравновесности, изменяется в этом случае незначительно.

Гетерогенная релаксация приводит к появлению в образце областей с дальним порядком и характеризуется наличием фазовых границ. Она осуществляется путем процессов зарождения и роста равновесной или метастабильной кристаллических фаз и сопровождается выделением скрытой теплоты фазового превращения. Существенно, что скорость этих «элементарных» процессов появления новой фазы резко (активационным образом) растет с повышением температуры аморфного образца.

Поэтому при медленном («печном») отогреве стекол все они успевают закристаллизоваться при некоторой температуре  $T_k$ , относительно слабо зависящей от скорости такого нагрева до тех пор, пока велика скорость диссипации теплоты превращения и можно пренебречь влиянием последней на возможность самоускорения процесса медленной кристаллизации.

Однако в условиях достаточно плохого теплоотвода такое самоускорение становится возможным. В этом случае интенсивное выделение скрытой теплоты перехода на границе раздела фаз (обусловленной соответствующей постановкой эксперимента) может привести к значительному саморазогреву фронта кристаллизации, который приобретает вид теплового домена, движущегося со скоростью до нескольких десятков метров в секунду. Кристаллизация образца в таком режиме обычно называется «взрывной» (или иногда «лавиной»).

В последние годы взрывная кристаллизация (ВК) интенсивно изучается как экспериментально, так и теоретически. Кроме очевидного физического интереса к этому явлению, исследование природы ВК важно и в связи с возрастающим применением аморфных материалов в современной технике. Действительно, ВК, инициированная достаточно сильным локальным импульсом энергии (механическим или тепловым), может распространяться на весь объем аморфного материала с большой скоростью и, что очень важно, возникновение ВК может происходить при температурах, существенно более низких (до сотен градусов), чем температура кристаллизации в процессе печного отжига. Это обстоятельство необходимо учитывать, например, при выборе аморфных материалов для практического применения.

Таким образом, специфика неизотермического распада стекол состоит в том, что при одних и тех же внешних условиях, в зависимости от способа инициирования перехода в стабильную фазу, в аморфном образце могут реализоваться как медленные (практически изотермические), так и быстрые, взрывные (практически адиабатические) стационарные режимы кристаллизации. Эту особенность кристаллизации стекол мы будем называть тепловой бистабильностью процесса роста новой фазы и в разделе 3 остановимся на ней подробнее.

К настоящему времени уже имеются обзоры по взрывной кристаллизации полупроводников<sup>9,10</sup>. Однако, кроме этого класса аморфных веществ, ВК наблюдалась на ряде аморфных металлических сплавов (АМС)<sup>11</sup>, чистых аморфных металлов<sup>12,13</sup> и диэлектриков<sup>6</sup>. Развитая в последние годы теория<sup>14-19</sup> позволяет все эти случаи рассмотреть с единой точки зрения, что и является главной целью данного теоретико-экспериментального обзора. Он отличается от вышеупомянутых как по подходу, так и по содержанию.

Отличительной чертой излагаемого нами подхода является единое рассмотрение как быстрой (взрывной), так и медленной кристаллизации стекол, учитывающее возможность тепловой бистабильности этого процесса. Это позволяет сопоставить с теорией экспериментальные результаты о критических параметрах реализации ВК.

Содержание обзора (особенно при изложении теоретических результатов) определяется главным образом наличием оригинального материала, что однако не исключает достаточно подробного анализа наиболее интересных (в первую очередь экспериментальных) работ других авторов.

## 2. Экспериментальное исследование кристаллизации аморфных веществ.

2.1. Некоторые особенности микроструктуры аморфных пленок. Хотя дальний порядок в аморфных веществах отсутствует, они обладают ближним порядком, при котором расположение атомов вокруг любого из атомов системы можно охарактеризовать радиальной функцией распределения (РФР) атомной плотности. РФР определяются из экспериментов по дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов. Положения пиков на кривых радиального распределения и площади под ними указывают соответственно средний радиус и среднее число атомов соответствующей координационной сферы. Вопросы определения структуры аморфных веществ детально рассмотрены во многих обзорах и монографиях (см., например, <sup>20-22</sup>). В настоящем обзоре коснемся только некоторых особенностей микроструктуры аморфных пленок и, в частности, рассмотрим вопрос о микроскопической изотропности аморфных слоев, полученных конденсацией в вакууме или закалкой расплава. Установлено, что такие слои не являются гомогенными. Им присущи флуктуации плотности — области свободного и антисвободного объема, найденные в ряде аморфных сплавов с помощью экспериментов по малоугловому рассеянию рентгеновских лучей и нейтронов<sup>21,23</sup>. Например, флуктуации атомной плотности в аморфных сплавах Fe — P составляют 1—2 %<sup>23</sup>. По-видимому, с такими флуктуациями связано существование в аморфных пленках «замороженных» центров кристаллизации. Эти «замороженные» центры, безусловно, очень малы, не обладают правильной структурой и лишь после некоторой перестройки могут стать эффективными центрами кристаллизации<sup>5,8</sup>. Представляется, что микрокристаллические «домены» (размером ~1 нм), найденные при электронно-микроскопическом исследовании аморфных сплавов Fe<sub>80</sub>B<sub>16</sub><sup>24</sup> можно трактовать как «замороженные» центры кристаллизации. Существование «замороженных» центров доказано в экспериментах по выявлению характера зародышеобразования в процессе отогрева аморфных металлических сплавов<sup>8</sup>. Было показано, что плотность «замороженных» центров уменьшается с увеличением скорости охлаждения при закалке расплава. Этим обусловлено, в частности, неравномерное распределение «замороженных» центров по толщине слоя. На свободной поверхности аморфных лент, полученных закалкой расплава, плотность «замороженных» центров выше, чем на поверхности, прилегающей к закалочному барабану<sup>8</sup>, так как скорость теплоотвода от последней выше. По-видимому, аналогично обстоит дело и с аморфными пленками, полученными конденсацией пара на холодную подложку в вакууме. Косвенным доказательством существования «замороженных»

центров кристаллизации в таких пленках может служить изменение коэффициента Холла  $R_H$ , наблюдаемое при увеличении толщины аморфных слоев Yb и Bi<sup>25</sup>. Значение  $R_H$  меняется в сторону кристаллического состояния, причем в случае Yb — даже по знаку. Это также связывалось<sup>25</sup> с увеличением плотности «замороженных» центров по мере увеличения толщины конденсируемого слоя, вследствие уменьшения скорости теплоотвода от его поверхности<sup>14</sup>.

**2.2. Кристаллизация аморфных веществ при отогреве.** Известно, что аморфные вещества кристаллизуются путем процессов зарождения и роста. Наиболее полные сведения о микромеханизмах кристаллизации аморфных металлических сплавов можно найти в обзоре<sup>8</sup>. Мы не будем рассматривать вопросы зародышеобразования, подробно изложенные в<sup>5,8</sup>, а коснемся лишь некоторых более существенных для последующего рассмотрения ВК закономерностей роста кристаллов в аморфном веществе. Медленный (в процессе «печного» отжига) рост кристаллов может быть преимущественным, эвтектическим или полиморфным и всегда является термически активированным<sup>5,8</sup>. Наибольший интерес для рассматриваемой в данном обзоре проблемы представляет полиморфная кристаллизация, когда в процессе превращения образуется одна фаза того же состава, что и аморфная. Этот вид кристаллизации может иметь место только в районе чистых элементов или соединений на равновесных диаграммах состояний

Таблица 1. Термодинамические и кинетические характеристики некоторых веществ, образующих аморфные фазы

Вещество	$T_K$ , К	$E$ , кДж/моль	$Q$ , кДж/моль	$\Delta H$ , кДж/моль
Ge	473—603 <sup>29-31</sup>	125 <sup>34, 35</sup>	15,9 <sup>37</sup>	37,3 <sup>38</sup>
	743—774 <sup>32, 33</sup>	145 <sup>36</sup>	11,5 <sup>38</sup>	31,8 <sup>39</sup>
Si	723—1014 <sup>32, 40-43</sup>	260 <sup>36</sup>	12,1 <sup>32</sup>	50,7 <sup>45</sup>
		280±10 <sup>43</sup>	9,51 <sup>32</sup>	
		320 <sup>26</sup>	11,3±0,8 <sup>44</sup>	
Sb	240—270 <sup>46-48</sup>	55 <sup>86</sup>	10,2 <sup>27</sup>	20,1 <sup>39</sup>
		84 <sup>27</sup>	12,3 <sup>50</sup>	
		96,5 <sup>35</sup>		
Bi	13—15 <sup>25, 51</sup>	30,9 <sup>49</sup>	6,07 <sup>52</sup>	10,9 <sup>39</sup>
		3,4±0,4 <sup>13</sup>		
Ga	15—20 <sup>25, 51</sup>	3,77 <sup>52</sup>	1,21 *) <sup>52</sup>	5,59 <sup>39</sup>
Yb	13—14 <sup>53, 54</sup>	3,8±0,6 <sup>13</sup>		7,66 <sup>55</sup>
V	38 <sup>56</sup>	3,4±0,4 <sup>13</sup>	1,8 <sup>6</sup>	16,75 <sup>58</sup>
H <sub>2</sub> O	160 <sup>6</sup>	7,9±1,3 <sup>57</sup>		5 <sup>59</sup>
		41,6 <sup>6</sup>		

\*) Это значение соответствует переходу аморфного Ga в метастабильную моноклинную модификацию  $\beta$ -Ga. Переход  $\beta$ -Ga в стабильную фазу при дальнейшем отогреве сопровождается дополнительным выделением скрытой теплоты превращения ~ 2,47 кДж/моль<sup>52</sup>

и осуществляется путем единичных «прыжков» атомов через фронт кристаллизации, т.е. по бездиффузионному механизму. Возможность реализации последнего является, по-видимому, необходимым условием ВК.

Экспериментально найдено, что, в соответствии с теорией, скорость роста кристаллов  $u$  при отогреве многих аморфных веществ: Si<sup>26</sup>, Sb<sup>27</sup>, GaSe<sup>28</sup>, (Fe, Co, Ni) — В-металлических сплавов<sup>8</sup> — удовлетворительно описывается аррениусовской зависимостью

$$u = u_0 e^{-E/RT}, \quad (1)$$

где  $u_0 = \text{const}$ ,  $E$  — энергия активации,  $R$  — газовая постоянная.

Согласно выражению (1) значение температуры кристаллизации  $T_k$  не является строго определенным — превращение может осуществляться, хотя и очень медленно, в процессе изотермической выдержки при температуре на несколько градусов (для чистых аморфных металлов) или десятков градусов (для АМС) ниже значения, принятого за  $T_k$ . Под температурой кристаллизации  $T_k$  обычно подразумевается температура, при которой превращение происходит с заметной скоростью ( $10^{-3} - 10^{-1}$  объема образца в минуту).

Энергия активации и скрытая теплота превращения  $Q$  играют основную роль в кинетике кристаллизации аморфных пленок. В табл. I для некоторых аморфных веществ представлены значения  $T_k$ ,  $E$  и  $Q$ . Большой разброс в этих значениях для Si, Ge и Sb обусловлен различными условиями их получения (а следовательно, и чистоты образцов). Закономерность однозначна: чем чище образец, тем меньше значения  $T_k$ ,  $E$  и больше значения  $Q$ . Кроме того, значения этих параметров могут зависеть и от материала подложки<sup>60,61</sup>.

2.3. Иницирование взрывной кристаллизации локальным импульсом энергии. Впервые ВК наблюдалась еще в 1855 г. на слоях Sb, полученных электрохимическим осаждением<sup>62</sup>. Однако природа этого явления не была понятна в то время, и работа<sup>62</sup> оказалась надолго забытой. Лишь процессы ВК, исследовавшиеся в полученных вакуумной конденсацией аморфных пленках Sb<sup>27,63,64</sup>, позволяют теперь отождествить с ними взрывообразный процесс в Sb, полученной электрохимическим осаждением.

Систематическое изучение ВК началось с 1972 г.<sup>65</sup>, когда объектом исследования стали полученные высокочастотным катодным распылением аморфные слои Ge. ВК в пленках Ge инициировалась при комнатной температуре с помощью локального импульса энергии (укола иглой, импульсом лазера, электронного луча)<sup>65,66</sup>. От точки инициирования по образцу самоподдерживающимся образом распространялся круговой<sup>65</sup> или близкий к линейному<sup>66</sup> фронт кристаллизации. Радиус закристаллизованной области в первом случае<sup>65</sup> достигал нескольких сантиметров. Во втором случае<sup>66</sup> процесс ВК проходил без затухания и распространялся по всему образцу (образец — прямоугольная пленка длиной 7 см и шириной 2 см). Скорость движения фронта ВК, определенная<sup>65,66</sup> с помощью скоростной киносъемки, достигала 1,2 м/с и не зависела от способа инициирования ВК. Изучение тепловыделения в процессе ВК германия при комнатной температуре с помощью InSb инфракрасного детектора<sup>67</sup> показало, что температура фронта кристаллизации  $T_f$  примерно на 500 К превышает исходную температуру образца  $T_0$  (рис. 1). Это удовлетворительно согласуется с расчетом<sup>68</sup> по формуле

$$Q = \int_{300\text{K}}^{T_f} c dT \quad (2)$$

(где  $c$  — теплоемкость) в предположении, что  $Q = 12,5$  кДж/моль (среднее из табл. I) и нагрев за счет теплоты перехода является адиабатическим.

В процессе изучения ВК аморфных слоев Ge было установлено<sup>65,67</sup> существование двух связанных между собой параметров  $d^+$  и  $T_0^+$ , ограничивающих возможность реализации незатухающей ВК (см. раздел 3). Мини-

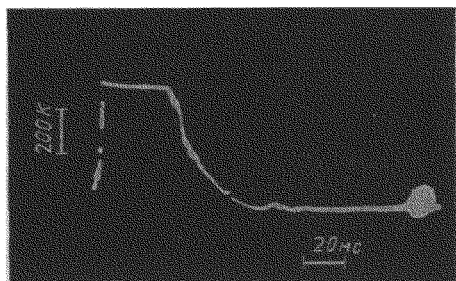


Рис. 1. Осциллограмма, характеризующая повышение температуры пленки Ge в процессе ВК<sup>67</sup>

мальная критическая толщина  $d^+$  — это толщина аморфного слоя, ниже которой становится невозможным самоподдерживающийся процесс ВК при данной температуре, критическая температура  $T_0^+$  — это температура, ниже которой незатухающая ВК в данном аморфном слое не реализуется. Связь между параметрами  $T_0^+$  и  $d^+$  для пленок Ge была найдена экспериментально<sup>69</sup>:

$$T_0^+ = 287 + \frac{5,2 \cdot 10^{-2}}{d}; \quad (3)$$

здесь температура — в К, толщина — в см.

Кроме Ge, много работ посвящено изучению ВК в аморфных слоях Si<sup>70–73</sup>. Так, в работе<sup>70</sup> образцы представляли собой пластинки Si толщиной 80–100 мкм с аморфным слоем толщиной 350 нм на поверхности. Аморфный слой получался ионной имплантацией ( $7 \cdot 10^{14}$  P/см<sup>2</sup>) или конденсацией пара Si в сверхвысоком вакууме. Для реализации в таких образцах незатухающей ВК они нагревались с помощью лазера до  $T > T_0^+$  со скоростью  $\sim 10^6$  К/с. Иницирование ВК проводилось коротким импульсом другого лазера. Скорость фронта ВК не зависела от пройденного им расстояния и составляла 15–16 м/с. Температура на фронте ВК  $T_f = 1150–1250$  К.

ВК была также подробно изучена в аморфных пленках сплава  $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{50}\text{Sb}_{50}$  ( $0,52 < x < 1$ )<sup>74</sup>. Температура стеклянных подложек во время конденсации составляла  $100 \pm 25$  °С. ВК инициировалась либо с помощью укола иглой, либо импульсом лазера. Как и в случае Ge и Si, здесь выявлена критическая температура  $T_0^+$ . Например, для свежесконденсированной пленки  $\text{Ga}_{50}\text{Sb}_{50}$  толщиной  $\sim 4$  мкм  $T_0^+ \approx 90$  °С. Скорость фронта ВК составляла 2–5 м/с. Найдено, что фронт ВК всегда останавливается, если толщина клиновидной пленки уменьшается ниже определенного значения — это очевидное проявление существования минимальной критической толщины  $d^+$ .

В рассмотренных выше случаях аморфных веществ, стабильных при температурах, существенно превышающих комнатную, критическая температура  $T_0^+$  также была выше комнатной. В чистых аморфных металлах и некоторых АМС, характеризующихся низкими значениями  $T_K$ , ВК реализуется даже при  $T_0 = 4,2$  К. Так, в аморфных пленках Yb и Bi незатухающая ВК инициировалась локальным импульсом тока<sup>13</sup> при  $T_0 = 1,5–6$  К. Минимальная критическая толщина аморфных пленок Yb, определенная для  $T_0 = 4,2$  К, составляет 35–45 нм, Bi — 25–35 нм. Кроме чистых металлов, ВК была инициирована при  $T_0 = 4,2$  К (импульсом электронного пучка в электронном микроскопе) в пленках  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$ <sup>12</sup>. Показано, что в процессе ВК этого АМС отдельные кристаллиты росли совершенно равномерно со скоростью 10–20 м/с.

Помимо рассмотренных выше веществ, ВК наблюдалась в аморфных слоях льда<sup>6</sup>, CdTe<sup>75</sup> и, возможно,  $\text{Zr}_{70}\text{Pd}_{30}$ <sup>76</sup>. В этих случаях также отмечалось существенное повышение температуры на фронте кристаллизации и высокая скорость его распространения.

**2.4. Спонтанное возникновение взрывной кристаллизации.** Важным параметром ВК является так называемая максимальная критическая толщина \*) аморфных пленок  $d^-$  (см. раздел 3) — это толщина, превышение которой приводит к потере устойчивости пленки относительно ВК. Экспериментальным проявлением появившейся неустойчивости является спонтанное возникновение ВК в процессе конденсации аморфного слоя, когда его толщина достигает критического значения  $d_0^- < d^-$ . Происхождение последнего неравенства обсуждается в разделе 4.

Критическая толщина впервые найдена<sup>63</sup> и всесторонне изучена<sup>64,77</sup> на аморфных пленках Sb. Позже она наблюдалась у пленок Fe, V<sup>78</sup>, а также

\*) Далее в этом разделе просто «критическая толщина».

Таблица II. Значения критической толщины наиболее чистых пленок некоторых аморфных веществ

Вещество	Метод исследования *)	Материал подложки	$d_3$ , нм	Литература
Bi	R	Стекло	30—60	13, 25
	ВН	Al	120	79
Ga	R	Стекло	180—230	13, 25
V	R	»	30	56
	R	»	20	78
Yb	R	»	60—120	13, 25
Fe	R	»	5	25, 78
	R, ЭГ	Сапфир	15	80
Ni	ЭМ	Аморфный С	3	81
	ЭГ	Формвар	3	82
Bi <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub>	R	Стекло	250	25
Fe <sub>50</sub> Ni <sub>50</sub>	ЭМ	Аморфный С	100	81
	R	Стекло	160—240	86
Sb	R, ЭМ	»	10	83
Ge				

\*) R — метод электросопротивления, ЭГ — электронография, ЭМ — электронная микроскопия, ВН — исследование внутренних напряжений

Все вещества, кроме Ge, конденсировались на подложки, охлаждаемые жидким гелием. В случае Ge  $T_0 = 250^\circ\text{C}$ .

других металлов и сплавов <sup>25</sup> (таблица II). Как видно из таблицы, даже для одного и того же вещества разброс значений  $d_3$  существен. Это обусловлено прежде всего количеством инородных атомов (в основном газовых), попавших в пленку при ее конденсации <sup>25</sup>.

Критическая толщина аморфных пленок ряда металлов была найдена методом электросопротивления <sup>25</sup> (см. табл. II). Поведение электросопротивления пленок Yb и Bi, конденсируемых на охлаждаемые жидким гелием подложки, характеризуется следующими особенностями <sup>84</sup>. С момента, когда пленка Yb становится сплошной, ее электросопротивление плавно уменьшается по мере увеличения толщины (рис. 2, а). При достижении пленкой критической толщины значение  $R$  скачком уменьшается на 75—80 %, что соответствует различию удельных электросопротивлений аморфной и кристаллической фаз Yb. Дальнейшая конденсация сопровождается плавным уменьшением  $R$  за счет увеличения толщины слоя, находящегося уже в кристаллическом состоянии. Кристаллизация аморфной пленки Bi, достигшей в процессе конденсации критической толщины, сопровождается скачкообразным появлением электросопротивления (рис. 2, б), так как кристаллический Bi, в отличие от аморфного, не является сверхпроводником.

По табл. II трудно однозначно судить, зависит ли критическая толщина аморфных пленок от материала подложки, так как конденсация этих пленок проводилась в различных вакуумных условиях, которые, как известно <sup>25</sup>,

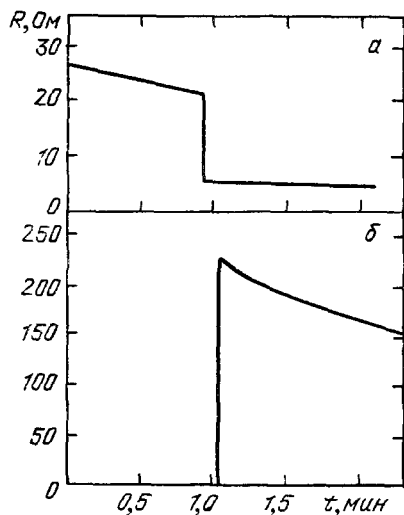


Рис. 2. Изменение электросопротивления  $R$  в процессе конденсации пленок Yb и Bi на охлаждаемые жидким гелием подложки <sup>84</sup> (а — Пленка Yb, б — Пленка Bi)

оказывают сильное влияние на параметр  $d_3^-$ . Тем не менее, такая зависимость, безусловно, существует. Об этом говорят результаты работы <sup>85</sup>, где исследовано влияние материала подложки (при прочих равных условиях) на критическую толщину аморфных пленок Bi. Установлено, что, например, в случае медной подложки значение  $d_3^-$  в 5 раз больше, чем в случае стеклянной. Представляется, что это обусловлено в основном высокой (по сравнению со стеклом) температуропроводностью меди.

Скорость движения фронта кристаллизации при достижении пленкой критической толщины впервые была оценена (как превышающая 2,5 м/с <sup>27</sup>) и точно измерена ( $\sim 32$  м/с <sup>77</sup>) методом скоростной киносъемки на аморфных пленках Sb, конденсируемых при комнатной температуре. Процесс ВК возникал локально и распространялся на весь образец самоподдерживающимся

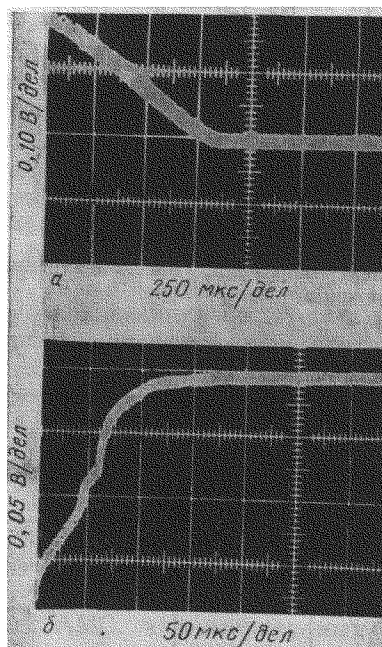


Рис. 3. Осциллограммы спонтанной кристаллизации аморфных пленок Yb (а) и Bi (б) при достижении ими в процессе конденсации критической толщины. Наклонные участки осциллограмм соответствуют вертикальным участкам соответствующих кривых на рис. 2 <sup>84</sup>

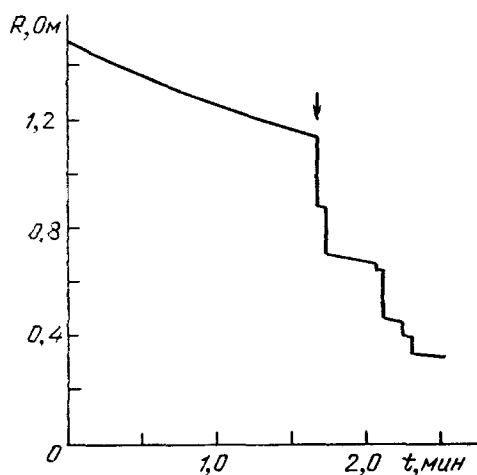


Рис. 4. Изменение электросопротивления во время конденсации пленки Ga на охлаждаемую жидким гелием подложку. Стрелка показывает момент достижения пленкой критической толщины <sup>84</sup>

образом. Значение  $d_3^-$  составляло около 200 нм <sup>27,64</sup>. ВК возникает спонтанно также при конденсации пленок Sb на подложки, охлаждаемые жидким гелием <sup>86</sup>. И в этом случае значение  $d_3^-$  составляет  $200 \pm 40$  нм, а средняя скорость движения фронта ВК —  $35 \pm 5$  м/с. В отличие от повышенных температур подложки <sup>27,64</sup>, при  $T_0 = 4,2$  К процесс ВК в пленках Sb затухает на расстоянии (2—3) мм от места возникновения.

Механизм спонтанной кристаллизации в процессе конденсации пленок Bi, Yb <sup>84</sup> и V <sup>86</sup> (при  $d = d_3^-$ ) на охлаждаемые жидким гелием подложки — также ВК. Показано <sup>84</sup>, что и здесь фронт ВК распространяется самоподдерживающимся образом на весь образец со скоростью, равной скорости движения фронта ВК, инициированной локальным импульсом энергии <sup>13</sup>. На рис. 3 показаны типичные осциллограммы спонтанно возникшей при  $d = d_3^-$  ВК пленок Yb и Bi <sup>84</sup>. Наклонные участки осциллограмм, соответствующие изменению разности потенциалов на образцах в процессе их кристаллизации, характеризуют время превращения. Такое же поведение свойственно аморфному V <sup>86</sup> и, по-видимому, пленкам АМС: Bi — Sb <sup>25</sup> и Fe — Ni <sup>81</sup>. Следует отметить, что, если критическая толщина достигается во время конденсации



пленок переменной толщины, процесс ВК, начавшийся в наиболее толстой части пленки ( $d = d_0^-$ ), круто останавливается, достигнув участка, толщина которого  $d = d^+$ . Это наблюдалось в случае пленок Sb<sup>64</sup>, Yb, Bi<sup>13</sup> и V<sup>86</sup>.

Иное проявление критической толщины имеет место в случае аморфного Ga. На рис. 4 показано изменение электросопротивления во время конденсации пленки Ga на охлаждаемую жидким гелием подложку<sup>84</sup>. До участка

Таблица III. Скорости движения фронта ВК и повышение температуры на нем  $\theta_f \equiv T_f - T_0$

Вещество	$T_0$ , К	$u$ , м/с	$\theta_f$ , К	Литература
Yb	1,5—11	6—10		13
Bi	6	~ 20		13
V	4,2; 20,4	50±10		86
Fe <sub>70</sub> Ni <sub>30</sub>	4,2	10—20		12
(In <sub>1-x</sub> Ga <sub>x</sub> ) <sub>50</sub> Sb <sub>50</sub>	363	2—5		74
Sb	~ 293	32		77
	4,2	35±5		86
	~ 293		CB *)	62
Ge	~ 293	1—1,2		65, 68
	~ 293	1	500	67
Si		15—16		70
		10—20		72
CdTe	~ 293		CB	75
H <sub>2</sub> O	~ 150	(0,2—1)·10 <sup>-2</sup>	60—80	8

\*) Значительное увеличение температуры фронта является очевидным и в случае ВК аморфных слоев CdTe и электроосажденной сурьмы. В этих слоях инициированная внешним импульсом энергии ВК сопровождалась световой вспышкой (CB)

кривой, помеченного стрелкой (где  $d = d_0^-$ ), электросопротивление плавно уменьшается с увеличением толщины аморфного слоя. В момент достижения пленкой критической толщины наблюдается небольшой скачок  $R$ . Затем такие скачки, разные по величине, повторяются через неравные промежутки

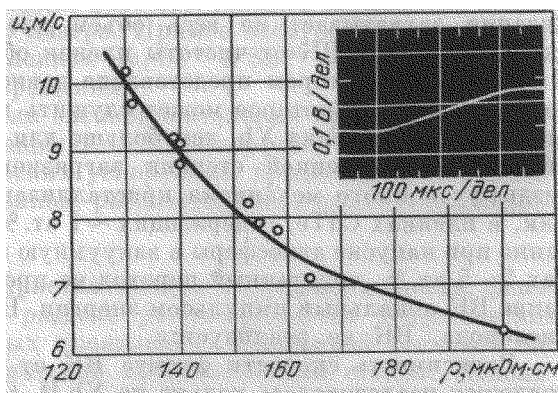


Рис. 5. Зависимость скорости движения фронта ВК от чистоты (определяемой значением  $\rho$ ) аморфных пленок Yb<sup>13</sup>. На вставке — типичная осциллограмма ВК, инициированной импульсом тока в пленке Yb

времени до значений  $d > d_0^-$ . Показано<sup>84</sup>, что эти скачки соответствуют кристаллизации небольших объемов аморфной фазы Ga. Таким образом, в случае Ga (как и в случае Sb при низких температурах) мы сталкиваемся с процессом затухания ВК, возможные причины которого будут проанализированы в разделе 4.

Скорости движения фронта ВК различных веществ, определенные до настоящего времени, представлены в табл. III. В большинстве этих веществ (Yb, Bi, V, Sb, Fe<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub>, CdTe) ВК возникала как спонтанно, так

и после инициирования локальным импульсом энергии. Достоверными сведениями о спонтанном возникновении ВК в слоях Ge, Si и  $\text{H}_2\text{O}$  мы не располагаем.

В настоящее время сложилось мнение, что одним из достаточных условий возникновения ВК является образование в аморфном слое достаточно большого кристаллического «домена» с высокой температурой ( $T \gg T_K$ ) — центра взрывной кристаллизации (ЦВК) <sup>6,15,87</sup>. ЦВК образуется, по-видимому, из области аморфной матрицы, обладающей ближним порядком и плотностью, наиболее близкими к кристаллической фазе. Это может быть область свободного или антисвободного объема <sup>21</sup>. Возникновение ЦВК можно вызвать локальным импульсом энергии. Именно так инициировалась ВК в большинстве рассмотренных выше веществ (см. табл. III). В случае спонтанного возникновения ВК при достижении пленками критической толщины в процессе конденсации механизм образования ЦВК не ясен. Наиболее вероятным представляется образование ЦВК путем кооперативного скачка группы атомов, каждый из которых смещается на долю межатомного расстояния <sup>88</sup>.

2.5. Зависимость параметров взрывной кристаллизации от условий эксперимента. Плотность, теплота перехода и энергия активации кристаллизации аморфных пленок могут существенно зависеть от условий их приготовления. Например, для аморфного Ge, полученного разными методами, плотность меняется в пределах 4,6—5,9 г/см<sup>3</sup>, скрытая теплота кристаллизации — 10,9—21,8 кДж/моль <sup>69</sup>. Следовательно, и параметры ВК:  $u$ ,  $T_f$ ,  $d^\pm$ ,  $T_0^\pm$  — должны зависеть от способа и условий получения аморфного вещества. Было показано, например, что значения  $d^+$  <sup>13</sup> и  $d_0^{+25}$  аморфных пленок Yb и Bi возрастают по мере увеличения в них количества случайных примесей. Термообработка аморфных пленок  $\text{Ga}_{50}\text{Sb}_{50}$  <sup>74</sup> и Ge <sup>67</sup> при  $T < T_K$  приводит к увеличению значений  $T_0^+$  и  $d^+$ , что может быть обусловлено уменьшением запасенной в пленках энергии в результате их релаксации <sup>89,90</sup>. В некоторых экспериментальных работах выявлена зависимость скорости фронта ВК от степени загрязнения пленок примесями. Так, если содержание азота и кислорода в аморфных пленках  $\text{Fe}_{70}\text{Ni}_{30}$  <sup>12</sup> меньше 2 ат.%,  $u = 10\text{—}20$  м/с. Если же в пленках этого АМС содержится ~7 ат.% воздуха,  $u \approx 1$  м/с, при этом кристаллизация захватывает не весь объем пленки. Существенная зависимость скорости фронта ВК от чистоты пленок обнаружена также в случае Yb <sup>13</sup>. Из рис. 5, на котором представлена зависимость  $u$  от удельного электросопротивления  $\rho$  (которое может служить мерой чистоты металла), следует, что, чем чище пленка Yb, тем больше для нее значение  $u$ . Представляется, что при определенной степени загрязнения, исключающей возможность бездиффузионного механизма кристаллизации, ВК вообще не реализуется. Так, в пленках CdTe, содержащих ~1 ат.% кислорода, ВК возникает спонтанно при напуске атмосферы в вакуумную камеру <sup>75</sup>. Если кислорода в пленках 2—5 ат.%, спонтанный переход не происходит, но возможно инициирование ВК локальным импульсом энергии. В пленках, содержащих ~14 ат.% кислорода, ВК не реализуется.

Зависимость скорости фронта ВК от толщины пленок и температуры подложек исследовалась только на Yb <sup>13</sup>, Ge <sup>91</sup> и V <sup>86</sup>. В случае Yb выявлено, что в пределах погрешности эксперимента (~10 %) значение  $u$  не зависит от толщины пленки (в интервале 45—80 нм) и температуры подложки (в интервале 1,5—11 К). Критическая толщина аморфных пленок V и скорость перемещения фронта ВК в них не зависят от исходной температуры подложки (4,2 или 20,4 К) в пределах 20 % <sup>86</sup>. В случае аморфных слоев Ge скорость перемещения фронта ВК также не зависит от температуры подложки (в интервале 293—673 К) и толщины пленки <sup>91</sup>.

В качестве подложки для получения аморфных слоев Ge <sup>65</sup>, Bi <sup>85</sup>.

$\text{CdTe}^{75}$ , в которых была реализована ВК, использовались различные материалы (как металлы, так и неметаллы). Однако конкретных сведений о зависимости скорости фронта ВК от материала подложки в этих работах (и вообще в известной нам литературе) нет. Влияют ли напряжения на скорость фронта ВК, также не ясно. Отмечалось только <sup>65</sup>, что ВК в Ge реализуется как при наличии внутренних напряжений (растягивающих или сжимающих), так и при их отсутствии (в пленках, отделенных от подложек).

**2.6. Особенности взрывной кристаллизации, поддерживаемой внешним источником энергии.** В последние годы значительное число работ посвящено ВК аморфных слоев Ge и Si, поддерживаемой сканирующим лучом лазера <sup>9,71,92,93</sup>. Из этих работ следует, что, если температура аморфного слоя меньше  $T_0^+$ , а скорость лазерного сканирования меньше свойственной Ge (или Si) скорости самоподдерживаемой ВК, фронт последней перемещается быстрыми скачками между состояниями покоя. Причина такого поведения заключается в том, что по мере удаления фронта ВК от луча лазера вклад лазерного нагрева в температуру на границе фаз быстро уменьшается. И хотя продолжающееся выделение скрытой теплоты приводит к сохранению движения фронта, его температура в конце концов понижается за счет теплоотвода ниже значения, необходимого для поддержания процесса ВК. В результате граница останавливается до подхода луча лазера. Поддерживающее действие, аналогичное лазеру, оказывает, по-видимому, и энергия электронного пучка при изучении ВК Ge, Si <sup>94</sup> и Sb <sup>95</sup> в электронном микроскопе.

Упрощенная теоретическая модель <sup>76</sup>, кроме твердофазной ВК (аморфная фаза  $\rightarrow$  кристаллическая фаза), предполагает возможность плавления аморфного вещества непосредственно перед кристаллизацией (аморфная фаза  $\rightarrow$  расплав  $\rightarrow$  кристаллическая фаза). Другими словами, фронт ВК может представлять собой узкую ( $\sim 10^{-1}d$ ) зону расплавленного вещества. Действительно, возможность существования жидкой прослойки на фронте ВК пленок Ge и Si подтверждается рядом экспериментов <sup>72,73,96</sup>. Однако в работе <sup>73</sup> четко показано, что существование жидкой прослойки (в случае Si) обусловлено только излучаемой мощностью лазера и скоростью его сканирования и не является обязательным для процесса ВК. ВК аморфного Si (как и Ge <sup>97</sup>) может проходить в твердой фазе при условии оптимально подобранных параметров сканирующего лазера. Прямое электронно-микроскопическое изучение ВК в аморфных пленках Ge, Si <sup>94</sup> и Sb <sup>95</sup> подтвердило отсутствие плавления в процессе превращения.

Таким образом, мы рассмотрели экспериментальные проявления фактически нового вида фазовых превращений — ВК аморфных веществ. В обзор не вошло рассмотрение специфических ускоренных процессов кристаллизации некоторых аморфных диэлектриков, рассмотренных в книге Александрова <sup>10</sup>.

**3. Тепловая бистабильность кристаллизации аморфных веществ: феноменологический подход.** В этом разделе рассматриваются теоретические соображения о природе и основных проявлениях возможной тепловой бистабильности процесса неизотермической кристаллизации стекол. Используемый здесь достаточно общий и фактически безмодельный квазистационарный подход объединяет, с одной стороны, известные <sup>3</sup> феноменологические представления о связи скорости перемещения ФК и его температуры, а с другой — широко использованное в работах <sup>16-19</sup> представление о локальной скорости теплоотвода от перемещающегося с заданной скоростью ФК произвольной геометрии.

Феноменологический подход позволяет четко выделить те вопросы общего характера, которые не связаны с конкретными механизмами теплоотвода и геометрией фронта превращения. К таким вопросам следует отнести:

а) формулировку соображений о возможной тепловой бистабильности квазистационарной кристаллизации стекол и критических и сингулярных параметрах ВК (п. 3.1); б) обсуждение количественных критериев тепловой бистабильности и отсутствия ВК в квазизотермическом и квазиadiaбатическом приближениях (п. 3.2). В пункте 3.3 приводятся результаты уже модельного анализа ряда задач о теплоотводе от фронта кристаллизации с учетом его геометрии и способа реализации, а в п. 3.4 кратко обсуждаются нестационарные эффекты.

**3.1. Тепловая неустойчивость и бистабильность кристаллизации стекол:** качественное рассмотрение. Опыт показывает (см. раздел 2), что несмотря на существование медленной (фактически изотермической) кристаллизации для всех аморфных веществ, ВК возможна далеко не во всех стеклах. Если же ВК в данном веществе в принципе возможна, то требуется еще знать тот интервал значений параметров  $d$  и  $T_0$ , где она реализуется.

Как показывает феноменологический анализ (подтверждаемый в разделе 4 количественным рассмотрением известных экспериментов по ВК), характеристики медленной и быстрой (взрывной) кристаллизации взаимосвязаны. Качественным выражением этой связи является представление о возможной тепловой бистабильности процесса кристаллизации стекол.

Предлагаемое ниже феноменологическое описание квазистационарной кристаллизации переохлажденной жидкости (в том числе стекол) основано на совместном анализе двух имеющих различное происхождение нелинейных феноменологических соотношений между скоростью фронта кристаллизации  $u$  и его температурой  $T_f$ .

Первое соотношение (кинетическое) определяется «собственной», зависящей от конкретного механизма кристаллизации, кинетикой перемещения фронта. Для теоретических оценок обычно используется известная в теории кристаллизации из расплава<sup>3</sup> зависимость  $u$  от  $T_f$  в виде

$$u = \eta(T_f) = u_0 e^{-E/T_f} \{1 - \exp[-\Delta H(T_f^{-1} - T_n^{-1})]\}, \quad (4)$$

где  $\Delta H$  — теплота кристаллизации на одну частицу в градусах при  $T = T_n$  ( $T_n$  — температура плавления),  $E$  — энергия активации (в градусах), а  $u_0$  — предэкспоненциальный фактор.

Второе соотношение, связанное с представлением о локальной скорости теплоотвода от фронта (подробнее см. п. 3.3), должно находиться из решения задачи о квазистационарном теплоотводе от перемещающегося с заданной скоростью ФК (с учетом теплового деления на нем). В рассмотренных ниже случаях (см. п. 3.3) его всегда можно представить в виде<sup>19</sup>

$$\theta_f \equiv T_f - T_0 = T_Q \psi\left(\frac{u}{v}\right), \quad (5)$$

где  $T_Q \equiv Q/c$  — температурный эффект кристаллизации ( $Q$  — теплота превращения,  $c$  — теплоемкость),  $T_0$  — начальная температура, а конкретный вид функции  $\psi$  ( $\mu$ ) зависит от механизма теплоотвода и геометрии ФК (см. табл. IV). Отметим, что из физических соображений следует, что  $\psi(0) = 0$ ,  $\psi(\infty) = 1$ ,  $\psi' > 0$  и  $\psi'' < 0$ . Параметр  $v$  в (5) характеризует скорость теплоотвода от ФК, а его связь с теплофизическими характеристиками также дана в табл. IV.

Искомая зависимость самосогласованной скорости квазистационарного перемещения ФК  $u(T_0, v)$  получается путем исключения  $T_f$  из соотношений (4) и (5). Чтобы выяснить возможное поведение функции  $u(T_0, v)$ , сначала рассмотрим качественные особенности функций  $\eta$  и  $\psi$ , следующие из их физического смысла.

Зависимость (4) представляет собой колоколообразную кривую (рис. 6), обращаясь в нуль в точках  $T_f = 0$  и  $T_f = T_n$  по разным физическим

Таблица IV. Решение задачи о теплоотводе от ФК

	$\psi$	$\psi (\mu \rightarrow 0)$	$\Delta (\mu \rightarrow 0)$	$F (\mu_0)$	$\delta (\mu)$	$\nu$
Плоский ФК: релаксационный теплоотвод <sup>14</sup>	$\psi_r = \mu (1 + \mu^2)^{-1/2}$	$\mu$	$1/2\mu^2$	0,38	$\mu^2$	$\nu_r = 2 (\kappa/\tau_0)^{1/2}$
диффузионный теплоотвод <sup>19</sup>	$\psi_d = \frac{2}{\pi} \times$ $\times \left[ \int_0^\mu K_0(x) dx + \right.$ $\left. + K_1(\mu) - \mu^{-1} \right]$	$\frac{\mu}{2}  \ln \mu $	$2/\pi\mu$	0,25	$(\ln \mu)^{-1}$	$\nu_d = \kappa/d$
Сферический ФК *) <sup>17</sup>	$\psi_3 = \mu e^\mu E_2(\mu)$	$\mu$	$2/\mu$	0,18	$\mu \ln \mu$	$\nu_3 = \kappa/R$
Круговой ФК *) <sup>18б</sup>	$\psi_2 = \mu e^\mu E_1(\mu)$	$\mu  \ln \mu $	$1/\mu$	0,20	$(\ln \mu)^{-1}$	$\nu_2 = \kappa/R$

\*) Квастационарные решения  $K_0$ ,  $K_1$  — модифицированные функции Бесселя,  $E_1$ ,  $E_2$  — функции интегрального логарифма (см., например, <sup>114</sup>).  $\tau_0$  — время тепловой релаксации пленки.

причинам. При  $T \rightarrow 0$  движущая сила фазового превращения практически не зависит от  $T$ , а вязкость стекла экспоненциально растет с уменьшением температуры, так что

$$\eta(T_f) = u_0 e^{-E/T_f} \quad (T_f \rightarrow 0). \quad (6)$$

Здесь кинетические параметры ( $u_0$ ,  $E$ ) могут быть измерены в опытах по низкотемпературному ( $E/T_f \gg 1$ ) отжигу стекол <sup>8,98</sup>. Если  $T \rightarrow T_n$ , то  $u \rightarrow 0$

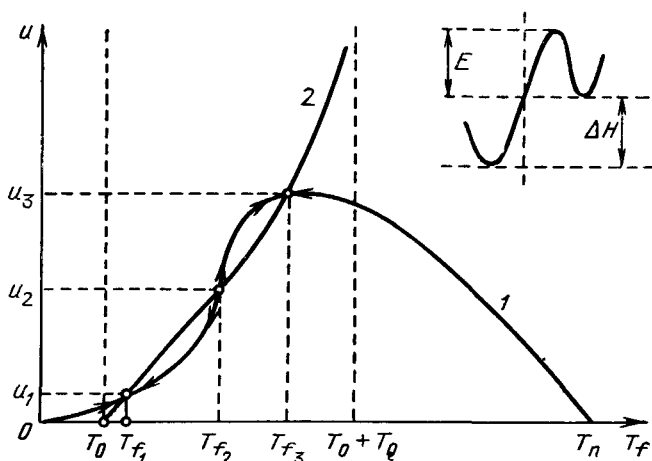


Рис. 6. Схематические графики кинетической зависимости (1) и кривой теплоотвода (2). На вставке — усредненный потенциальный рельеф на границе раздела фаз.  $u_1$ ,  $u_3$  — устойчивые значения самосогласованной скорости ФК (стрелки «к ним»),  $u_2$  — неустойчивое (стрелки «от него»)

за счет обращения в нуль движущей силы превращения (т.к. в точке плавления термодинамические потенциалы кристалла и расплава равны), а вязкость слабо зависит от  $T$ .

В тех случаях, когда на опыте можно реализовать практически изотермическую кристаллизацию с  $u = \text{const}$  (например, для многих органических жидкостей), указанная выше колоколообразная зависимость (4) может быть экспериментально измерена во всем интервале температур (от 0 до  $T_n$ ) <sup>99</sup>.

Однако для большинства однокомпонентных металлов в силу их малой вязкости и значительной теплоты кристаллизации экспериментальному исследованию известными методами доступны лишь узкие температурные интервалы вне купола кинетической кривой ( $T \rightarrow 0$  в опытах по отжигу и  $T \rightarrow T_n$  — при кристаллизации расплава).

Уместно подчеркнуть, что выражение (4) представляет собой простейшую аппроксимацию реальной кинетической зависимости с минимальным числом подгоночных параметров ( $u_0$  и  $E$ ) и согласуется с основными принципами статистической физики. Формула (4) обычно выводится с использованием представлений теории абсолютных скоростей реакций путем вычисления результирующего потока частиц через границу раздела фаз с усредненным потенциальным рельефом типа изображенного на вставке к рис. 6 (см., например, <sup>3</sup>). Такая аппроксимация соответствует механизму нормального роста и позволяет достаточно хорошо описать эксперименты по кристаллизации многих молекулярных жидкостей <sup>99</sup> и металлов <sup>100</sup>, а также полиморфную кристаллизацию металлических стекол <sup>5,8</sup>.

Для функции  $\psi$  (формула (5)) значения  $v \rightarrow 0$  соответствуют отсутствию теплоотода от ФК (адиабатическая кристаллизация), а  $\psi(u)$  стремится к предельной функции, изображаемой отрезком оси ординат в интервале (0,1) для  $u = 0$  и равной 1 для всех  $u > 0$ . Значения  $v \rightarrow \infty$  соответствуют изотермической кристаллизации (наилучший теплоотвод), при этом предельной кривой для  $\psi(u)$  является ось абсцисс.

С функциями  $\eta$  и  $\psi$ , введенными по формулам (4) и (5), полезно связать физические представления о скорости тепловыделения на ФК и скорости теплоотода от него. Так как количество тепла, выделяемого в единицу времени на ФК, пропорционально его скорости, то ординату графика функции  $\eta(T_f)$  на рис. 6 можно интерпретировать как скорость тепловыделения на ФК. Соответственно ординату функции

$$u = v\psi^{-1}\left(\frac{\theta_f}{T_Q}\right) \quad (7)$$

можно рассматривать как скорость теплоотода от ФК. Действительно, если величина перегрева ФК  $\theta_f \equiv T_f - T_0$  фиксирована, то значения этой функции тем больше, чем больше величина  $v$ , т.е. чем лучше теплоотвод.

Используем теперь представления о физическом смысле ординат графиков функций (4) и (7) для наглядного графического анализа самосогласованной задачи <sup>14,16</sup>. С этой целью заметим, что движение ФК с  $u = \text{const}$  отвечает равенству скорости тепловыделения и теплоотода. Поэтому, если представить обе зависимости (4) и (7) на одном графике, то ординаты точек пересечения этих зависимостей дадут искомые стационарные значения самосогласованной скорости  $u(T_0, v)$ . Изменяя величину  $T_0$  в интервале от 0 до  $T_n$  (при этом кривая теплоотода (7) перемещается параллельно самой себе), можно построить зависимости ординат  $u(T_0)$  и абсцисс  $T_f(T_0)$  точек пересечения кривых 1 и 2 на рис. 6 от величины  $T_0$  (при фиксации остальных параметров). При таком построении оказывается, что в зависимости от параметров, определяющих конкретное поведение графиков (4) и (7), возможны два качественно различных случая.

В первом случае зависимости  $u(T_0)$  и  $T_f(T_0)$  являются однозначными, и основной задачей является определение масштаба неизотермических эффектов по величине отнесенных к  $T_0$  перенормировок самосогласованных температуры ФК и его скорости <sup>14</sup>. В этом случае специфика кристаллизации стекол не проявляется.

Далее исследуется второй (основной) случай, когда зависимости  $u(T_0)$  и  $T_f(T_0)$  оказываются неоднозначными, что как раз и является признаком тепловой бистабильности процесса кристаллизации стекол. К ней приводит наличие тепловой неустойчивости ФК, подробно исследованной теоретически одним из авторов <sup>14</sup> на примере движения плоского фронта фазового пре-

вращения при распаде конфигурационно замороженных метастабильных состояний и, в частности, стекол.

Физическая причина появления такой неустойчивости у стекол связана с тем обстоятельством, что в отличие от случая небольших переохлаждений ( $\Delta T \equiv T_n - T_f \ll T_n$ ), где  $\partial\eta/\partial T_f < 0$  и выделение теплоты превращения тормозит процесс кристаллизации, для стекол ( $T \ll T_n$ ) всегда  $\partial\eta/\partial T_f > 0$  и выделение тепла ускоряет кристаллизацию. Такая положительная обратная связь при учете активационного характера распада стекол (3) создает условия для появления тепловой неустойчивости взрывного типа, когда относительно малые изменения легко контролируемых параметров могут резко изменить скорость кристаллизации стекол.

Рассмотрим теперь качественно появление тепловой неустойчивости однозначных зависимостей  $u(T_0)$  (и соответственно  $T_f(T_0)$ ) и их переход к многозначности по мере ухудшения теплоотвода от ФК с помощью графического анализа исходных однозначных зависимостей (4) и (7).

Если теплоотвод идеален ( $\nu \rightarrow \infty$ ), то  $u(T_0)$  с изменением  $T_0$  «повторяет»  $\eta(T_0)$ , т. е.  $u(T_0)$  однозначна (кривая 1 на рис. 6 и кривая 1 на рис. 7). С ухудшением теплоотвода от ФК кривая теплоотвода (7) прогибается вправо и вниз (рис. 6), а зависимость  $u(T_0)$  деформируется так, что ее растущая ветвь становится все более крутой. Наконец, при достаточно

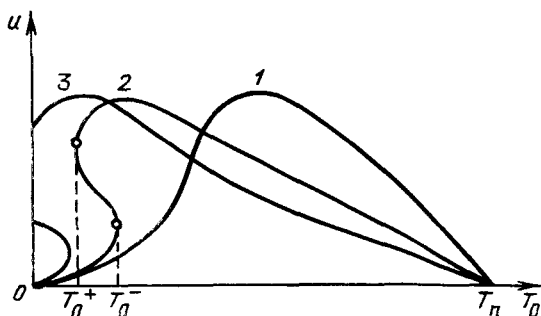


Рис. 7. Схематические зависимости самосогласованной скорости  $u(T_0)$  для трех различных значений интенсивности теплоотвода. 1 — идеальный теплоотвод, 2, 3 — неоднозначные зависимости (3 — наихудший теплоотвод)

плохом теплоотводе однозначное самосогласованное решение  $u(T_0)$  теряет устойчивость, и дальнейшее ухудшение теплоотвода приводит к многозначности  $u(T_0)$ . Сначала  $u(T_0)$  приобретает S-образный характер (рис. 7, кривая 2), а затем даже разрывный (рис. 7, кривая 3). В области многозначности каждому значению температуры  $T_0$  из интервала  $(T_0^+, T_0^-)$  соответствует три стационарных значения скорости ФК (на рис. 6 это  $u_1$ ,  $u_2$  и  $u_3$ ).

Анализ этих значений скорости на устойчивость по отношению к малым изменениям температуры ФК показывает (несколько подробнее см. п. 3.4), что  $u_1$  и  $u_3$  устойчивы, а  $u_2$  неустойчиво. Качественно это легко понять, если учесть, что при малых изменениях  $T_f$  соотношения между соответствующими приращениями скоростей теплоотвода и тепловыделения таковы, что «изображающая точка» ФК на рис. 6 (всегда «привязанная» к кинетической кривой) возвращается в исходные состояния  $u_1$  и  $u_3$  (стрелки «к ним»), а для состояния  $u_2$  — уходит из него (стрелки «от него»).

Итак, в температурном интервале  $(T_0^+, T_0^-)$  движение ФК является бистабильным, т. е. устойчивым как на нижней (—), так и на верхней (+) ветвях гистерезисной зависимости  $u(T_0)$ . Ветвь (—) обычно соответствует медленной, практически изотермической ( $\theta_f \ll T_0$ ) кристаллизации, и с ростом  $T_0$  становится неустойчивой на правой границе бистабильности  $T_0^-$ . Ветвь (+) обычно реализует горячие, практически адиабатические ( $T_f \approx T_a \equiv T_0 + T_Q$ ) режимы быстрой (взрывной) кристаллизации и с понижением  $T_0$  становится неустойчивой на левой границе бистабильности  $T_0^+$ . В ряде случаев может оказываться, что  $T_0^+ < 0$ . Так как физически осмыслены лишь  $T_0^+ > 0$ , то это отвечает появлению разрывов на зависимости  $u(T_0)$  (см. кривую 3 на рис. 7) и свидетельствует об устойчивости состояний кристаллизации, принадлежащих верхней (+) ветви при всех  $T_0$  (вплоть до

$T_0 = 0$ ). Зависящие от остальных параметров ( $u_0$ ,  $E$ ,  $T_Q$ ,  $v$ ) значения  $T_0^\pm$  являются критическими и соответствуют катастрофам — скачкообразным изменениям скорости и температуры ФК.

Те значения параметров, при которых интервал бистабильности стягивается в точку (т. е.  $T_0^+ = T_0^-$ ), называются сингулярными (индекс  $s$ ). Для них рассматриваемая бистабильность исчезает (или появляется), т. е. зависимость  $u$  ( $T_0$ ) становится однозначной. Из геометрических соображений очевидно, что в критических точках равны значения функций  $\eta$  ( $T_f$ ) и  $v\psi^{-1}$  ( $\theta_f/T_Q$ ) и их первых производных по  $T_f$ . В сингулярных точках к этим условиям следует добавить также равенство вторых производных указанных функций.

3.2. Количественные критерии тепловой бистабильности и взрывной кристаллизации стекол. Значительный интерес представляет функциональная зависимость критических и сингулярных параметров стекол от кинетических и теплофизических

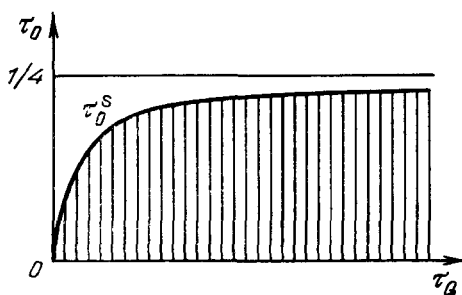


Рис. 8.  $\tau_0^s(\tau_Q)$  — граница области тепловой бистабильности (дана вертикальной штриховкой)

характеристик процесса кристаллизации. В переменных  $w \equiv u/u_0$  и  $\tau \equiv T/E$  система двух нелинейных уравнений для определения  $w$  ( $\tau_0$ ,  $\tau_Q$ ,  $V$ ) — самосогласованной скорости ФК как функции трех безразмерных параметров (начальной температуры  $\tau_0 \equiv T_0/E$ , температурного эффекта кристаллизации  $\tau_Q \equiv T_Q/E$  и скорости теплоотвода  $V \equiv v/u_0$ ) — имеет вид

$$w = e^{-1/\tau}, \quad (8)$$

$$\tau - \tau_0 = \tau_Q \psi(\mu), \quad (9)$$

где  $\mu = w/V$ . Исследуя эту систему уравнений, можно на плоскости параметров

( $\tau_0$ ,  $\tau_Q$ ) найти область, ограниченную монотонной зависимостью  $\tau_0^s(\tau_Q)$ , где возможно существование бистабильных режимов перемещения ФК. Оказывается<sup>19</sup>, что если  $\tau_Q \rightarrow 0$ , то

$$\tau_0^s(\tau_Q) \approx [F(\mu_0) \tau_Q]^{1/2} \sim \tau_Q^{1/2}, \quad (10)$$

где  $\mu_0$  — корень уравнения  $F'(\mu) = 0$ , а  $F(\mu) \equiv \mu\psi'$ . Для  $\tau_Q \rightarrow \infty$

$$\tau_0^s(\tau_Q) \approx \frac{1}{4} [1 - \delta(\mu)], \quad (11)$$

где при  $\mu \rightarrow 0$   $\delta(\mu) \equiv [(\psi/\mu\psi') - 1] \rightarrow +0$ , а связь между  $\varepsilon = 1/4\tau_Q$  и  $\mu$  в основном приближении есть  $\varepsilon \approx \psi(\mu)$ .

Пользуясь этими асимптотиками, легко представить общий характер зависимости  $\tau_0^s(\tau_Q)$ , схематически изображенный на рис. 8, где область реализации бистабильных режимов заключена между линией  $\tau_0^s(\tau_Q)$  и осью  $\tau_Q$ . Таким образом, если тепловыделение на фронте кристаллизации недостаточно велико ( $\tau_0 > \tau_0^s(\tau_Q)$ ), то тепловая бистабильность невозможна и зависимость  $w$  ( $\tau_0$ ) однозначна.

Основываясь на уравнениях (8) и (9) и используя условие касания кинетической зависимости и кривой теплоотвода, в случае наличия бистабильности можно получить явные формулы для критических параметров и скорости ФК в двух важных для интерпретации данных эксперимента (раздел 4) приближениях: квазиadiaбатическом ( $\mu \gg 1$ ) и квазиизотермическом ( $\mu \ll 1$ ). В этих случаях достаточно знать асимптотическое поведение  $\psi(\mu)$  (см. табл. IV).

Если  $\mu \gg 1$ , а  $\psi \equiv 1 - \Delta$ , где  $\Delta(\mu) \approx \Delta_n/\mu^n$  с  $n > 1$ , и  $\tau_a \equiv \tau_0 + \tau_Q \ll n/2$ , то для критического значения скорости теплоотвода на (+)



ветви можно получить

$$V^+(\tau_0, \tau_Q) = w_a \left[ \frac{\tau_Q}{\tau_a^2} en \Delta_n \right]^{-1/n}, \quad (12)$$

где  $w_a \equiv w(\tau_a)$  — адиабатическая скорость ФК. Если  $V < V^+$ , то в том же приближении скорость ФК на (+) ветви есть

$$w^+(\tau_0, \tau_Q, V) = w_a e^{-z/n}, \quad (13)$$

где величина  $0 < z < 1$  определяется из уравнения

$$\gamma^+ z = e^z, \quad \gamma^+ \equiv e \left( \frac{V^+}{V} \right)^n > e. \quad (14)$$

Таким образом, максимальное отличие  $w^+$  от  $w_a$  (в  $\exp(-1/n)$  раз) достигается в критической точке ( $V = V^+$ ).

В квазиизотермическом приближении ( $\mu \ll 1$ ) следует различать два случая (см. табл. IV):  $\psi \sim \mu$  и  $\psi \sim -\mu \ln \mu$ . Если  $\tau_0 \ll 1$ , то критическое значение скорости теплоотвода на (—) ветви есть

$$V^-(\tau_0, \tau_Q) = ew_0 a, \quad \psi \approx A\mu, \quad (15a)$$

$$= ew_0 a \ln a, \quad \psi \approx -A\mu \ln \mu, \quad (15b)$$

где  $a \equiv A\tau_Q/\tau_0^2$ . Вычисление  $w^-(\tau_0, \tau_Q, V)$  для  $V > V^-$  дает:

$$w^-(\tau_0, \tau_Q, V) = w_0 e^z, \quad (16)$$

где  $z$  есть решение уравнения вида (14) с заменой  $\gamma^+$  на  $\gamma^- \equiv e(V/V^-) > e$  (для случая  $\psi \approx A\mu$ ). Если же  $\psi \approx -A\mu \ln \mu$ , то аналогичное (14) уравнение несколько сложнее, однако результат качественно аналогичен предыдущему случаю: максимальная величина  $w^-$  достигается при  $V = V^-$ , где  $w^-(\tau_0, \tau_Q, V) = ew_0$ , а  $w_0 \equiv w(\tau_0)$  — скорость изотермического роста.

Обсудим теперь применение полученных выше результатов к исследованию поведения «критической толщины» аморфных слоев или пленок. Так, многие стекла могут быть получены в виде пленок толщиной  $d < d^-$ , где  $d^-$  — максимальная критическая толщина, больше которой образцы неустойчивы относительно взрывной кристаллизации. Всегда существует также минимальная толщина  $d^+$ , меньше которой взрывные режимы неустойчивы<sup>84</sup>. Величины  $d^\pm$ , вообще говоря, зависят как от  $\tau_0$ , так и от условий теплоотвода. Формулы (12) и (15) позволяют исследовать общий характер этих зависимостей, т. к. параметр  $V$ , пропорциональный скорости ухода тепла из пленки, тем больше, чем меньше (при прочих равных условиях) ее толщина  $d$  (см., например, выражения для  $v$  в табл. IV). В результате можно построить график  $d^\pm(\tau_0)$  при  $\tau_Q = \text{const}$  (рис. 9), где область тепловой бистабильности показана косой штриховкой. На рис. 9  $d^-(\tau_0) \rightarrow \infty$  при  $\tau_0 \rightarrow 0$  и  $d^+(0) > d^s$ , где  $d^s$  — ордината точки слияния линий  $d^+(\tau_0)$  и  $d^-(\tau_0)$ ; эта точка с ростом  $\tau_Q$  сдвигается, в соответствии с рис. 8, вправо и вниз.

Несколько горизонталей (1, 2, 3) с  $d = \text{const}$  на рис. 9 показывают качественно различные (в зависимости от фиксированной толщины пленки) варианты изменения  $d(\tau_0)$ . Так, если  $d < d^s$  (горизонталь 1), то тепловая неустойчивость отсутствует, и при любых  $\tau_0$  возможны лишь однозначные

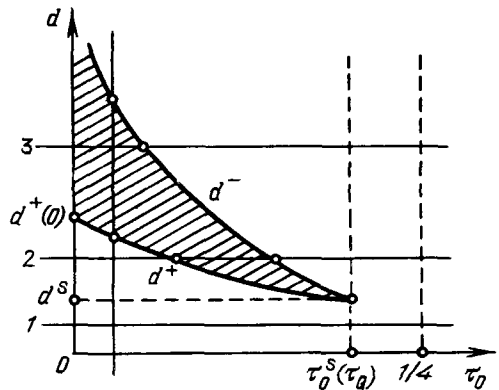


Рис. 9. Схематические графики критических толщин  $d^\pm(\tau_0)$  при  $\tau_Q = \text{const}$ . Штриховка — область тепловой бистабильности

зависимости  $u(T_0)$ . Для  $d^s < d < d^+(0)$  (горизонталь 2) бистабильность реализуется лишь в интервале температур  $\tau_0^+(d) < \tau_0 < \tau_0^-(d)$ , а вне этого интервала зависимости  $u(T_0)$  однозначны. Наконец, для  $d > d^+(\tau_0)$  (горизонталь 3) бистабильность реализуется для  $0 \leq \tau_0 < \tau_0^-(d)$ . Если же считать, что  $\tau_0 = \text{const}$ , то следует подчеркнуть, что для  $\tau_0 < \tau_0^s(\tau_Q)$  всегда  $d^+(\tau_0) < d^-(\tau_0)$ , т. е. критическая толщина  $d^+$  на верхней (+) ветви зависимости  $u(d)$  меньше, чем критическая толщина  $d^-$  на нижней (—) ветви.

Отметим также, что формулы для критических толщин  $d^\pm(\tau_0, \tau_Q)$  (и аналогичных им критических радиусов  $R^\pm(\tau_0, \tau_Q)$  в случае двух- и трехмерной кристаллизации — см. 3.3) могут быть легко получены из формул для  $V^\pm(\tau_0, \tau_Q)$  (12) и (15) с учетом связей  $v$  с  $d$  или  $R$  (см. табл. IV).

3.3. Теплоотвод от фронта кристаллизации. В отличие от результатов феноменологического подхода (п. 3.1 и 3.2), рассмотрение вопросов теплоотвода от ФК по необходимости является модельным, а специфика результатов определяется, с одной стороны, геометрией ФК (плоский, круговой или сферический фронт), а с другой — условиями теплоотвода от ФК. Например, в «пленочной» геометрии (рис. 10), в зависимости от способа фиксации  $T_0$ , возможны два качественно различных предельных случая учета теплоотвода — релаксационный и диффузионный<sup>19</sup>.

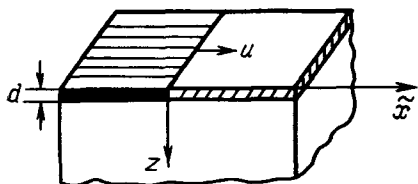


Рис. 10 Плоский ФК в «пленочной» геометрии  $u$  — скорость ФК,  $d$  — толщина пленки

Первый (и наиболее простой) способ состоит в дополнении уравнения теплопроводности «релаксационным» членом вида  $\mathcal{P} = (\alpha/d)(T - T_0)$ , где  $\mathcal{P}$  — мощность теплового стока единицы объема пленки с локальной температурой  $T$ ,  $\alpha$  — так называемый коэффициент теплоотдачи, а  $T_0$  — фиксированная температура подложки («термостата»). Такой «релаксационный» теплоотвод физически предполагает бесконечную теплопроводность подложки, так что все теплосоппротивление стока реализуется в виде локализованного на границе пленка — подложка температурного скачка  $\delta T = T - T_0$ , пропорционального величине теплового потока в подложку. Тепловая задача в этом случае для плоского фронта превращения становится одномерной, а температурный профиль ФК спадает экспоненциально по обе стороны от фронта<sup>76, 14, 19</sup>.

На опыте, однако, пока всегда (см. раздел 2) реализуется второй случай, соответствующий так называемому диффузионному теплоотводу<sup>19</sup>. В этом пределе основной вклад в теплосоппротивление стока вносит конечная теплопроводность подложки  $\kappa$ , а скачок температур на границе пленка — подложка пренебрежимо мал. Зависимость  $\psi(u)$  в этом случае определяется существенно двумерным распределением температур в подложке, а  $T_0$  задается только на бесконечности. В работе<sup>19</sup> подробно обсуждаются следующие основные особенности реализуемого в экспериментах по ВК диффузионного теплоотвода:

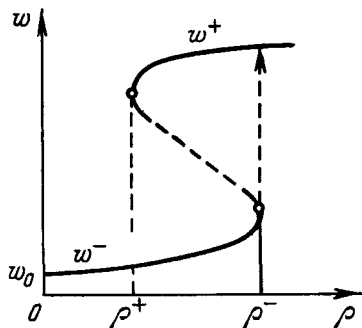
а) медленно спадающий ( $\sim 1/\tilde{x}^{1/2}$ , где  $\tilde{x}$  — расстояние от ФК в системе покоя) поверхностный температурный профиль позади ФК. В релаксационном теплоотводе — экспоненциально спадающий профиль;

б) время установления стационарного состояния в медленных режимах растет с уменьшением скорости ФК  $u$  пропорционально  $1/u^2$  (а в релаксационном теплоотводе — выходит на насыщение);

в) большая (по сравнению со случаем релаксационного теплоотвода) чувствительность критических параметров к изменению толщины пленки  $d$  (см. выражения для  $v_d$  и  $v_r$  в табл. IV).

В случае исследования теплоотода от сферического<sup>17</sup> и кругового<sup>18</sup> центров фазового превращения в стеклах необходимо учесть, что радиус растущего центра кристаллизации является дополнительным «внутренним» (т. е. изменяющимся в процессе роста) параметром, от которого зависит скорость теплоотода  $v(R)$  — теперь уже локальная. Искомыми в самосогласованной задаче являются зависимости скорости роста  $u$  от радиуса  $R$ , и при их анализе в случае взрывных режимов роста можно использовать феноменологический подход предыдущих пунктов этого раздела. Аналитические результаты для функций  $\psi(\mu)$  и  $\tau_0^s(\tau_Q)$  суммируются в табл. IV.

Рис. 11. Схематическая зависимость скорости сферического ФК  $w$  от радиуса центра  $\rho$  для взрывных режимов роста ( $\tau_0 < \tau_0^s(\tau_Q)$ ). Штриховой кривой обозначена неустойчивая ветвь  $w$ ;  $\rho^\pm$  — верхний и нижний критические радиусы,  $w_0 \equiv w(\tau_0)$



Решения задач о теплоотводе от сферического и кругового ФК, представленные в этой таблице, являются квазистационарными. При их получении скорость перемещения фронта  $u$  считалась параметром и пренебрегалась членом  $\partial/\partial t$  в уравнении теплопроводности, записанном в системе покоя ФК. Особенностью полученных так решений является локальная (по времени) связь между  $\theta_r$  и  $u$  типа (5). Основанный на этой локальности графический анализ бистабильных режимов кристаллизации приводит к выводу о возможности «катастроф» — скачкообразных изменений скорости квазистационарного роста центра кристаллизации при критических значениях его радиуса (рис. 11 и 12).

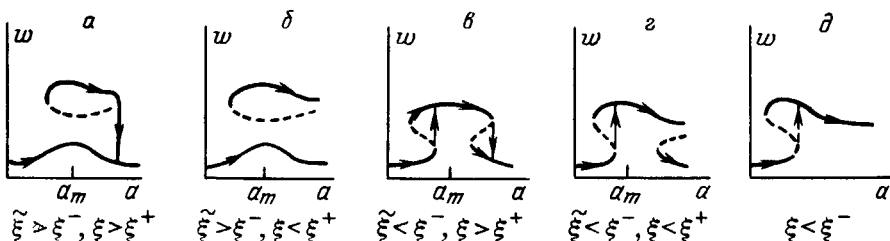


Рис. 12. Схематические зависимости наблюдаемой скорости кругового ФК  $w$  от радиуса  $a$  при различных соотношениях между параметрами  $\xi \equiv V/\tau_Q$  и  $\xi^\pm \equiv V^\pm/\tau_Q$ <sup>18</sup>. Штриховые линии — неустойчивые ветви.  $a_m$  — значения радиуса, при которых скорость теплоотода минимальна, а скорость ФК максимальна

В работе<sup>17</sup> показано, что квазистационарный рост сферического центра кристаллизации в массивном аморфном образце с учетом тепловыделения на фронте превращения является самоускоряющимся и может происходить взрывным образом. Найдена функция  $\psi_s(\mu)$ , асимптотики которой (см. табл. IV) позволяют вычислить нижний и верхний критические радиусы  $R^\pm$ . Получена формула для времени предвзрывного разогрева.

В работе<sup>18</sup> показано, что при квазистационарном неизотермическом росте кругового центра кристаллизации в аморфной пленке при наличии стока тепла в подложку возможно немонотонное (с ростом радиуса центра) изменение скорости теплоотода от фронта превращения, и могут реализо-

вываться режимы как с тепловым взрывом, так и с практической остановкой центра. С ростом теплопроводности и теплоемкости кристаллической фазы немонотонность скорости теплоотвода возрастает, что приводит к усилению эффектов немонотонной динамики фронта, а с ростом скорости фронта — ослабляется<sup>18</sup>.

**3.4. Нестационарные эффекты.** Механизм теплоотвода от ФК существенно влияет на характер и масштабы различных нестационарных эффектов при неизотермическом перемещении фронта, таких как время установления стационарных режимов и их тепловую и морфологическую устойчивость, а также на возможность реализации автоколебательных и затухающих режимов распространения ФК. Упомянутые выше скачки скорости роста для двух- и трехмерной кристаллизации (катастрофы) возможны и для плоского ФК при плавном изменении «внешних» параметров (например,  $T_0$  или  $d$ ).

Следует подчеркнуть, что эти скачки появляются именно вследствие квазистационарной идеализации и будут отсутствовать (сглажены) при учете члена  $\partial/\partial t$  в уравнении теплопроводности. В последнем случае связь  $\theta_f$  с  $R$  и  $\dot{R}$  даже в задаче о теплоотводе (когда  $R(t)$  — заданная функция) оказывается уже нелокальной, т. е. величина  $\theta_f(t)$  зависит от координаты и скорости ФК не только в данный момент  $t$ , но и в более ранние моменты. Поэтому анализ самосогласованной нелинейной задачи о неизотермической кристаллизации в нестационарных режимах (и с учетом внешнего теплового источника) представляет значительные трудности даже при использовании ЭВМ (см., например, <sup>101, 102</sup>).

Для качественного обсуждения устойчивости рассмотренных выше самосогласованных стационарных и квазистационарных решений удобно ввести понятия динамических скоростей тепловыделения на ФК и теплоотвода от него, определив их как угловые коэффициенты касательных  $\xi_\eta \equiv \partial\eta/\partial T_f$  и  $\xi_u \equiv v\partial\psi^{-1}/\partial T_f$  соответственно к кинетической кривой (4) и кривой теплоотвода (7). В устойчивых точках пересечения этих кривых (точки 1 и 3 на рис. 6) должно быть  $\xi_u > \xi_\eta$ . В критических точках по определению  $\xi_u = \xi_\eta$  (точки касания), т. е. в первом приближении по амплитудам отклонения  $\delta T_f$  и  $\delta u$  от значений  $T_f$  и  $u$  в стационарном состоянии, тепловыделение на ФК и теплоотдача от него полностью компенсируются. Поэтому именно критические точки являются «подозрительными» на возможность появления автоколебательных режимов кристаллизации.

Линейный анализ тепловой и морфологической устойчивости стационарных режимов перемещения плоского ФК в условиях релаксационного теплоотвода, проведенный в <sup>14</sup>, выявил ту область параметров, где возможен автоколебательный режим движения фронта.

Так же было получено дисперсионное уравнение, определяющее инкременты роста поперечных возмущений ФК.

В последовавшей затем статье<sup>36</sup> эти результаты были получены другим способом и использованы для объяснения «волнистой» морфологии аморфных пленок (In, Ga)Sb<sup>74</sup>, закристаллизовавшихся в процессе автоколебательной ВК. Дальнейшее численное решение этой задачи показало<sup>103</sup>, что при уменьшении температуры подложки ниже  $T_0^*$  появляется еще и каскад бифуркаций удвоения периода автоколебаний с критическими показателями, соответствующими известному анализу Фейгенбаума<sup>104</sup>. Заметим, что следующие из работ <sup>14, 36, 103</sup> критерии неустойчивости стационарных режимов быстрой кристаллизации в ряде случаев являются более жесткими, чем квазистационарные. К сожалению, в вопросе о физических причинах такого расхождения еще нет полной ясности.

Отметим также простую физическую причину морфологической устойчивости ФК при неизотермическом распаде стекол. Действительно, для

аморфных веществ  $\partial\eta/\partial T_f > 0$  (см. рис. 6), так что появление «выступа» на ФК уменьшает его скорость по отношению к остальным частям фронта из-за того, что он попадает в более холодную область (более подробно см. в <sup>14</sup>, <sup>36</sup>).

**4. О сравнении теории и эксперимента.** Обратимся к вопросу о количественном сопоставлении теоретических результатов раздела 3 с экспериментом.

Такое количественное сравнение, по нашему мнению, пока оправдано лишь для стационарных и квазистационарных режимов кристаллизации стекол, когда теоретические результаты являются фактически безмодельными (п. 3.1, 3.2). Феноменологический характер теории предполагает, что все шесть размерных параметров расчетной схемы (как «кинетические» —  $u_0$  и  $E$ , так и теплофизические —  $\tau_Q$ ,  $T_0$ ,  $\kappa$ ,  $d$ ) известны из независимых измерений, т. е. подгоночные параметры отсутствуют. В разделе 3 показано, что указанные 6 параметров сводятся к трем безразмерным:  $\tau_Q$  — температурный эффект кристаллизации,  $\tau_0$  — начальная температура,  $V$  — скорость теплоотвода. Две зависимости между ними —  $\tau_0^{\pm}(\tau_Q)$  и  $V^{\pm}(\tau_0, \tau_Q)$  — позволяют дать количественные квазистационарные критерии: а) существование бистабильности ( $\tau_0 < \tau_0^{\pm}(\tau_Q)$ ) и б) отсутствия ВК ( $V > V^{\pm}(\tau_0, \tau_Q)$ ). Формулы (13) и (16) позволяют выяснить зависимости скорости ФК от любого из параметров. Оказывается, например, что зависимость  $w^{\pm}(\tau_0, \tau_Q, V)$  от  $V$  весьма вялая: минимальное значение  $w^+$  достигается при  $V = V^+$  и меньше  $w_a$  в  $\exp(-1/n)$  раз (13), а максимальное значение  $w^-$ , реализуемое при  $V = V^-$ , больше  $w_0$  в  $e$  раз (16).

**4.1. Классификация стекол по степени их устойчивости к взрывной кристаллизации.** Анализ экспериментальных значений  $T_Q$ ,  $T_0$ ,  $T_K$  и  $E$  для различных стекол (см. табл. I, III) показывает, что в большинстве случаев величины  $\tau_Q$  весьма малы (максимальные значения  $\tau_Q \sim 0,5$  оказываются только у нескольких чистых металлов), а максимальные значения  $\tau_0$  во всех случаях ограничены сверху достаточно малой величиной  $\tau_K \sim 0,03—0,04$  (табл. V). Отсюда следуют

Таблица V

Вещество	$\tau_Q$	$\tau_K$	$\tau_0$	$u$ , м/с	$T_f$ , К	$10^{-2} \kappa$ , см <sup>2</sup> /с *)	$d^+$ , нм	$d_0^+$ , нм	Литература
Ga	0,11	0,039	0,009	—	54	1,5	900	$> 200$	84
Yb	0,38	0,034	0,010	10	155	1,0	290	35—45	13
Bi	0,55	0,033	0,014	20	240	0,86	100	25—35	13
V	0,34	0,040	0,020	50	340	0,83	50	25—40	86
Sb	0,046	0,032	$5 \cdot 10^{-4}$	35	375	0,80	310	200	86
		0,037	0,038	32	660	0,76	98	90—140	64
Ge	0,030	0,047	0,019	1	780	0,76	6200	$(5-10) \cdot 10^3$	33, 66
		—	0,029	1	950	0,76	4200	2900	69
		—	0,034	1	1030	0,76	3600	2200	69
Si	0,013	0,029	0,022	15	1200	1,65	740	350	70
H <sub>2</sub> O	0,011	0,032	0,029	$(0,2-1) \cdot 10^{-2}$	250	2,0	$1,5 \cdot 10^6$	$10^6$	6

\*) Во всех случаях (кроме Si и H<sub>2</sub>O) пленки сконденсированы на стекло. Значения  $\kappa$  взяты для кварцевого стекла <sup>105</sup> при  $T_f$ , оцененной как сумма  $T_0$  и  $Q/c$  (значения  $c$  взяты из <sup>36</sup>, <sup>39</sup>.)

как адекватность аррениусовского приближения для  $w(\tau)$  (формула (8)), так и обоснованность асимптотического ( $\mu \gg 1$ ) представления для  $\psi(\mu)$ , использованного при выводе формул (12) и (13) для  $V^+(\tau_0, \tau_Q)$  и  $w^+(\tau_0$ ,

$\tau_Q$ , V). Качественный анализ этих формул позволяет, в зависимости от соотношения между  $\tau_Q$  и  $\tau_K$ , условно разделить все стекла по степени их термической стабильности по отношению к ВК на три группы.

К первой группе отнесем стекла с  $\tau_Q \gg \tau_K$ . Ее типичными представителями являются чистые металлы: V, Yb, Bi. Для них характерна наименьшая термическая и размерная стабильность по отношению к ВК (инициирование ВК возможно вплоть до 0 К и характерные размеры  $d_0 \equiv d^+(0)$  менее 0,1 мкм). Первое можно объяснить тем, что зависимость  $d^+(\tau_0)$  для  $\tau_0 \leq \tau_K$  настолько вялая ( $d^+(\tau_0) \approx d_0$ ; см. рис. 9), что на опыте она не «разрешается», второе — относительно высокими значениями  $\tau_Q \sim 0,5$ . Характерные скорости ВК достаточно велики (более 10 м/с) и практически не зависят от  $\tau_0$  и  $d$ . Экспериментальные значения  $d_0^-$  приблизительно лишь вдвое превышают  $d^+$  и на много порядков меньше своих теоретических значений  $d^-$  при гелиевых температурах (см. 3.2). Стационарные режимы ВК характеризуются достаточно высокой динамической устойчивостью — ввиду того, что  $d^+(\tau_0) \approx d_0$ , наблюдение колебательной ВК затруднительно.

Во вторую группу попадают стекла с  $\tau_Q \sim \tau_K$ . Типичные примеры — большинство чистых полупроводников (Ge, Si, Sb) и однокомпонентных диэлектриков ( $H_2O$ ,  $D_2O$ ). Они характеризуются умеренной термической и размерной стабильностью по отношению к ВК, имея явно выраженную температуру  $\tau_0^*$  (порядка нескольких сотен К) при толщинах порядка 1 ÷ 10 мкм (а для  $H_2O$  — до  $10^3$  мкм). Зависимость  $d^+(\tau_0)$  для  $\tau_0 \ll \tau_K$  достаточно крутая. Характерные скорости ВК варьируются весьма значительно — от  $10^{-2}$  м/с ( $H_2O$ ) до десятков м/с (Sb). Для стекол этой группы возможна выраженная неустойчивость стационарной ВК — склонность к переходу в колебательный и даже, по-видимому, хаотический режим горячего ФК. Зависимость  $\tau_0^s(\tau_Q)$  с неплохой точностью уже дается асимптотикой (10) с  $F(\mu_0)$  из таблицы IV.

Наконец, в третью группу попадают стекла, для которых  $\tau_Q \ll \tau_K$ . Обычно это многокомпонентные стекла (в том числе и металлические). Они наиболее устойчивы к ВК как термически, так и размерно. Только для них возможна ситуация, когда, с одной стороны,  $\tau_0 \gg \tau_Q$ , а с другой —  $\tau_0 < \tau_0^s(\tau_Q)$ , где, как и для стекол второй группы, можно пользоваться асимптотикой (10). В этом случае зависимости  $d^\pm(\tau_0)$  для  $\tau_0 \leq 0,8\tau_K$  (т. е. для  $\tau_0$ , сравнительно удаленных от  $\tau_K$ ) достаточно близки и попасть в интервал бистабильности по  $\tau_0$  (см. рис. 9) нелегко. Из-за сравнительно малого  $\tau_Q$  скорости ВК должны быть невелики (порядка  $10^{-3}$  м/с). Легко показать, что на границе бистабильности  $\tau_0 = \tau_0^s(\tau_Q)$  максимальная перенормировка скорости  $w(\tau_a)/w(\tau_0^s) \approx \exp[F^{-1}(\mu_0)] \sim 10^2$ , т. е. незначительна (см. табл. IV).

4.2. К р и т и ч е с к и е т о л щ и н ы и р а д и у с ы: т е о р и я и э к с п е р и м е н т. В табл. V с учетом данных табл. I, III и IV систематизированы сведения, необходимые для сравнения экспериментальных (индекс «э») и расчетных значений  $d^+$  в условиях диффузионного теплоотвода ( $\Delta_1 = 2/\pi$ ; см. табл. IV) только по первым двум группам стекол, так как для стекол третьей группы сведения о наблюдении в них ВК имеют пока предварительный (в основном качественный) характер<sup>11, 76, 106</sup>, а необходимые для теоретических оценок параметры известны лишь частично\*).

Так как экспериментальные значения  $u_0$  в большинстве случаев отсутствовали, то вместо них мы использовали экспериментальные данные о скорости ФК на (+) ветви в окрестности критической точки  $u_c^+(\tau_0, \tau_Q)$  с учетом того, что  $u_c^+ = u_0 \exp(-\tau_c^+)$ , где, как можно показать, для  $n = 1$  (диффузионный теплоотвод)  $\tau_c^+ = \tau_a(1 + \tau_a)/(1 + 2\tau_a)$ . Величина  $d^+$  вычислялась

\* В обзоре<sup>8</sup> для ряда сплавов приведены лишь значения  $u_0$  и  $E$ , а значения  $T_K$  и  $T_Q$  отсутствуют. В работе<sup>107</sup> для некоторых других сплавов имеются значения  $T_K$ ,  $T_Q$ ,  $E$ , однако  $u_0$  неизвестны.

из формулы (12) с учетом  $V = \kappa/du_0$ , что дает

$$d^+(\tau_0, \tau_Q) = \frac{2}{\pi} \frac{\kappa}{u_c^+} \frac{\tau_Q}{\tau_a^2} (1 + 2\tau_a). \quad (17)$$

Как следует из табл. V, согласие между  $d^+$ , рассчитанными по формуле (17), и  $d_a^+$ , с учетом некоторой неопределенности в выборе  $\kappa$  для горячего режима, во всех случаях (кроме Ga) вполне удовлетворительно. Отметим также правильную корреляцию между экспериментальными и расчетными значениями отношений критических толщин (например,  $d_{Bi}^+/d_{Yb}^+$ ) для Bi, Yb, V (кристаллизовавшихся на одинаковых подложках), из которых одинаковая на опыте величина  $\kappa$  выпадает.

Что же касается Ga, то, несмотря на его принадлежность к чистым металлам, Ga надо скорее отнести к стеклам второй, а не первой группы из-за сравнительно низких для чистых металлов значений  $\tau_Q$  и некоторых особенностей его кристаллизации (см. п. 2.4). Если считать  $u \sim 10$  м/с (наиболее оптимистическая оценка), то даже в этом случае полученная по формуле (17) для Ga величина  $d^+ \approx 1$  мкм все еще значительно превышает  $d_a^+$ . Этим, по-видимому, можно объяснить наличие для Ga затухающей ВК при толщинах  $d < d^+$ .

Обсудим еще возможность количественной связи между  $T_0^+$  и  $d$ , наблюдавшейся авторами работы<sup>69</sup> для пленок Ge (см. формулу (3)). Для построения соответствующей теоретической зависимости  $d^+(\tau_0)$  по формуле (17) необходимо знать экспериментальные значения  $u_c^+(\tau_a)$  для Ge, отсутствующие в<sup>69</sup>. Если принять, что в интервале исследованных авторами температур ( $450 < T_0 < 550$  К) средняя скорость перемещения ФК равна 1 м/с (см. табл. III), то теоретические значения  $d^+(\tau_0)$  практически ложатся на экспериментальную зависимость (3).

Рассмотрим теперь возможность сопоставления экспериментальных значений  $d_a^-$ , наблюдаемых при спонтанной кристаллизации пленок в процессе их напыления (см. п. 2.4 и табл. II), с теоретическими значениями  $d^-$ , следующими из формул (15) в условиях диффузионного теплоотвода ( $A = 1/2$ ; см. табл. IV):

$$d^-(\tau_0, \tau_Q) = \frac{\kappa}{eu(\tau_0)} \frac{\tau_Q}{2\tau_0^2} \ln \frac{\tau_Q}{2\tau_0^2}. \quad (18)$$

Как следует из (18), при  $\tau_0 \rightarrow 0$  величина  $d^-$  экспоненциально растет (см. также рис. 9). На первый взгляд это противоречит реализации на опыте конечных (и всегда достаточно малых даже при гелиевых температурах; см. табл. II) значений  $d_a^-$ . Необходимо, однако, иметь в виду, что следующие из формулы (18) расчетные значения  $d^-(\tau_0)$  характеризуют тепловую устойчивость по отношению к квазиизотермической кристаллизации уже готовых пленок толщиной  $d < d^-$ , а величина  $d_a^-$  определяет термическую стабильность по отношению к «спонтанной» ВК (самоподдерживающейся, если  $d > d^+(\tau_0)$ , и затухающей, если  $d < d^+(\tau_0)$ ) в процессе напыления пленок.

Из очевидных физических обстоятельств, провоцирующих «преждевременную» (так как если  $\tau_0 \ll \tau_K$ , то  $d_a^- \ll d^-$ ) спонтанную кристаллизацию, следует прежде всего отметить выделение теплоты конденсации атомов, неизбежное даже при «поштучном» их осаждении и относительно тем более существенное, чем меньше  $\tau_0$ . Действительно, энергия конденсации в расчете на одну частицу обычно примерно на один — два порядка превышает соответствующую теплоту плавления<sup>3</sup>, т. е. каждый акт конденсации сопровождается появлением нескольких десятков или сотен тепловых возбуждений (фононов или электронов) с энергией порядка дебаевской. С ростом толщины напыляемой пленки эти тепловые возбуждения все с большей вероятностью могут инициировать флуктуационное (гомогенное или гетерогенное) появление кристаллических центров в аморфной матрице, приводя, в конечном итоге,

к превращению одного из них (для  $d > d^+$ ) или некоторых из них (для  $d < d^+$ ) в ЦВК (см. п. 2.4). Однако основанная на такой картине теоретическая оценка величины  $d^-$  лежит за пределами излагаемого нами в обзоре квазистационарного подхода.

Предсказываемые формулой (18) зависимости  $d^-$  ( $\tau_0$ ) предполагают однородный нагрев пленки и должны измеряться в опыте, исключающем возможность появления больших локальных флуктуаций ее температуры. Для этого готовую аморфную пленку с  $d < d^-$  необходимо быстро и по возможности однородно нагреть до температуры  $\tau_0 > \tau_0^-(d)$  — сходная постановка опыта реализуется в дифференциальном термическом анализе<sup>108</sup>. Однако интерпретация «взрывного» отклика такого косвенного эксперимента должна учитывать как концентрацию, так и средний размер готовых и возникающих в образце в процессе опыта кристаллических центров, а также нестационарность перехода одного или нескольких из них в режим ВК.

Остановимся кратко на возможных способах экспериментального изучения ВК сферического центра. Как следует из табл. IV, величина  $R^+(\tau_0, \tau_Q)$  с точностью до множителя порядка единицы, совпадает с аналогичной ей величиной  $d^+(\tau_0, \tau_Q)$ . Физическая реализация  $R^+$  возможна лишь в нестационарном эксперименте, использующем сферическую температурную  $T$ -вспышку подходящей интенсивности, длительности и начального радиуса<sup>109</sup>. Прямое наблюдение зависимостей  $w^\pm(\rho, \tau_0, \tau_Q)$  и времени предвзрывного разогрева  $t_1(\tau_0, \tau_Q)$ <sup>17</sup> возможно, по-видимому, лишь в прозрачных стеклах в меру отличия оптических свойств кристаллической фазы. В металлических стеклах, где такое прямое оптическое наблюдение невозможно, удобно в качестве эффективного способа управления ростом центров кристаллизации использовать быстрый нагрев массивного образца до температуры  $\tau_0$  за счет пропускания через него импульса электрического тока пужной величины и длительности. Насколько нам известно, прямое наблюдение ВК сферического центра еще не реализовано. Заметим, что аналогичные наблюдения для двумерной кристаллизации облегчаются возможностью визуализации этого процесса.

Переходя к рассмотрению экспериментальных аспектов теплоотвода от ФК в «пленочной» геометрии, подчеркнем, что эти эксперименты допускают визуализацию процесса ВК путем непосредственных измерений формы и характерных размеров температурного профиля, связанного с ФК теплового домена. Физическая интерпретация таких измерений связана с адекватным опыту описанием теплоотвода от ФК (см. п. 3.3). Следует отметить, что хотя в случае диффузионного теплоотвода (в отличие от релаксационного) теплофизические характеристики подложки уже явным образом определяют скорость отвода тепла от ФК, это не усложняет, а по ряду причин даже упрощает постановку экспериментов по ВК стекол и их сопоставление с теорией. Действительно, в низкотемпературных экспериментах<sup>13, 84</sup> использовались подложки из кварцевого стекла, т. е. выполнялись условия диффузионного теплоотвода. Возможная при таких температурах реализация релаксационного теплоотвода с  $\tau_\theta \sim 10^{-8}$  с и менее (при использовании монокристаллических кварцевых и сапфировых подложек<sup>110</sup>) может привести как к затуханию стационарной ВК из-за слишком большой скорости теплоотвода, так и предъявляет достаточно высокие требования к разрешающей способности аппаратуры для регистрации температурного профиля перемещающегося со скоростью  $u \sim 10^3$  см/с теплового домена относительно малых ( $l \sim u\tau_\theta \sim 10^{-5}$  см<sup>14</sup>) размеров.

В случае диффузионного теплоотвода подобная регистрация значительно упрощается, так как тогда, согласно оценкам, наблюдаемые размеры теплового домена возрастают на несколько порядков в силу весьма медленного спада температурного профиля позади ФК. Качественно аналогичный теории<sup>19</sup> температурный профиль ВК в аморфном Ge наблюдался авторами сообщения<sup>67</sup> (см. рис. 1).



4.3. Влияние кристаллических центров и примесей на взрывную кристаллизацию. Необходимо подчеркнуть, что наше теоретическое описание медленной ( $\tau \approx \tau_0$ ) и быстрой ( $\tau \approx \tau_a$ ) кристаллизации буквально применимо лишь к однородной аморфной среде с единственным ФК. В действительности, как уже отмечалось, даже в процессе приготовления аморфного образца в нем может появиться большое число «замороженных» центров кристаллизации (см. п. 2.4). В процессе медленной и быстрой кристаллизации роль этих центров различна.

Процесс медленной кристаллизации из-за наличия замороженных центров не удается наблюдать в виде единственного ФК, пересекающего при своем перемещении весь образец, как это возможно в случае самоподдерживающейся ВК. Экспериментальному наблюдению скорее доступны интегральные эффекты медленной кристаллизации, маскирующие, вообще говоря, предсказываемую теорией тепловую неустойчивость ФК отдельно взятого центра на  $(-)$  ветви  $w(\tau)$ .

Процессы быстрой кристаллизации практически нечувствительны к наличию замороженных центров в меру их малой объемной доли. Однако для ВК могут оказаться существенными процессы спонтанного зародышеобразования (как гомогенного, так и гетерогенного, в том числе и с участием замороженных центров) на расстояниях порядка  $\kappa/u$  впереди горячего ( $\tau \sim \tau_a$ ) ФК. Может оказаться, что частота нуклеации при  $\tau \approx \tau_a$  настолько велика, что приближение «предельно тонкого» (по сравнению с тепловой длиной  $\kappa/u$ ) ФК, лежащее в основе нашего теоретического анализа, уже не является физически адекватным. Несмотря на отмечавшуюся ранее (см. п. 3.4) морфологическую устойчивость ФК, истинная граница раздела фаз может оказаться существенно нерегулярной («фрактальной»), и зависимость ее усредненной (по характерному масштабу нерегулярностей) скорости от параметров задачи может быть иной. Хотя попытка качественного анализа такой задачи известна<sup>111</sup>, корректное ее рассмотрение (даже на «физическом» уровне строгости) в известной нам литературе отсутствует.

Как уже отмечалось, в силу принципиально кинетического характера процесса приготовления стекол и, как следствие, существенной неравновесности аморфного состояния, величины  $u_0$ ,  $E$ ,  $T_Q$  могут сильно зависеть от способа приготовления образца, от времени и температуры его хранения (с сохранением аморфности). Все это требует определенной аккуратности при теоретической интерпретации экспериментальных данных — для независимых измерений существенных в теории параметров должны использоваться образцы, полученные в одинаковых условиях.

Стабилизирующая роль примесей в аморфных веществах проявляется увеличением температуры их кристаллизации  $T_K$ , критической толщины  $d_0^*$  и энергии активации кристаллизации  $E$ <sup>25</sup>. Введение небольшого количества примесей может существенно повлиять также на величины  $u_0$  и  $\kappa$ , имеющие (как и  $E$ ) «кинетический» характер. Значение же  $T_Q$  (термодинамическая характеристика вещества) должно изменяться при этом незначительно. Согласно формуле (13), величина  $w^+$  уменьшается с ростом  $E$  (или уменьшением  $u_0$ ) и растет с уменьшением  $\kappa$ . Поэтому наблюдаемое уменьшение скорости фронта ВК в аморфных пленках Yb<sup>13</sup> (см. рис. 5) и Fe<sub>70</sub>Ni<sub>30</sub><sup>12</sup> при увеличении содержания в них примесей можно связать с ростом  $E$  или уменьшением  $u_0$ . Уменьшение значений  $d_0^*$  в более чистых пленках Yb и Bi<sup>13</sup> также объясняется уменьшением энергии активации  $E$  этих пленок (см. формулу (17)). Для количественного сравнения с теорией необходимы экспериментальные зависимости параметров  $E$ ,  $u_0$ ,  $d_0^*$  и  $\kappa$  от количества примесей в образцах. К сожалению, исследования такого рода пока не проводились.

5. Заключение. Хотя большинство обсуждавшихся в обзоре экспериментов пока планировалось без учета возможности их сопоставления с количественной теорией, можно констатировать, что в тех случаях, когда необ-

ходимые экспериментальные величины известны, имеется не только качественное, но и удовлетворительное их количественное согласие с расчетными значениями. Тем не менее, желательна гораздо более широкая и целенаправленная количественная проверка предсказаний квазистационарного подхода по всем трем группам стекол (см. раздел 4).

В дальнейшем на этой основе можно будет перейти к систематическому, дополненному учетом процессов зарождения, исследованию более сложных задач нестационарной ВК (см. п. 3.4), включая и вопросы ее иницирования. Одна из актуальных перспектив таких исследований — дать последовательную, по возможности количественную интерпретацию особенностей термограмм, получаемых в экспериментах по дифференциальному термическому анализу аморфных веществ<sup>108</sup>.

Обратим внимание еще на то, что неизотермические эффекты, аналогичные ВК в стеклах, могут, по-видимому, наблюдаться при распаде структурно замороженных метастабильных фаз в других объектах (например, в жидких кристаллах<sup>112</sup>, полимерах<sup>113</sup>), а ряд теоретических результатов для двумерного и трехмерного теплоотвода может оказаться полезным при исследовании качественно аналогичных явлений «безгазового» горения конденсированных веществ в приближении узкой зоны реакции<sup>1, 2</sup>.

Авторы глубоко признательны покойному Я. Б. Зельдовичу за интерес к работе и ряд полезных советов по написанию данного обзора.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- <sup>1</sup> Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б., Махвиладзе Г. М. Математическая теория горения и взрыва. — М.: Наука, 1980. — С. 35, 79.
- <sup>2</sup> Мержанов А. Г., Руманов Э. Н. // УФН. 1987. Т. 151. С. 553.
- <sup>3</sup> Чернов А. А. // Современная кристаллография. — М.: Наука, 1980. — Т. 3. С. 7, 89, 162.
- <sup>4</sup> Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах. — М.: Наука, 1975.
- <sup>5</sup> Кёстер У., Герольд У. // Металлические стекла. — М.: Мир, 1983. — С. 325.
- <sup>6</sup> Скрипов В. П., Ковердуа В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. — М.: Наука, 1984.
- <sup>7</sup> Stephenson G. B. // J. Non-Cryst. Sol. 1984. V. 66. P. 393.
- <sup>8</sup> Köster U. // Zs. Metallkunde. 1984. Bd. 75. S. 691.
- <sup>9</sup> Bensahel D., Auvvert G. // Laser-Solid Interactions and Transient Thermal Materials: Proceeding of Symposium. Boston, Mass, Nov. 1—4, 1982. — New York e.a., 1983. P. 165.
- <sup>10</sup> Александров Л. Н. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. — Новосибирск: Наука, 1985. — С. 135.
- <sup>11</sup> Чеботников В. Н., Молоканов В. В., Ковнеристый Ю. К., Федотов В. Т., Калинин Б. А. // Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов. — М.: Наука, 1987. — С. 157.
- <sup>12</sup> Bostanjoglo O., Liedtke R. // Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1980. V. 60. P. 451.
- <sup>13</sup> Кузьменко В. М., Мельников В. И. // ЖЭТФ. 1982. Т. 82. С. 802.
- <sup>14</sup> Шкловский В. А. // ДАН СССР. 1981. Т. 261. С. 1343; ЖЭТФ. 1982. Т. 82. С. 536.
- <sup>15</sup> Коропов А. В., Шкловский В. А. Распространение кругового фронта фазового превращения при распаде замороженных метастабильных состояний: Препринт ХФТИ АН УССР. — Харьков, 1983.
- <sup>16</sup> Шкловский В. А. // Аморфные металлические материалы. — М.: Наука, 1984. — С. 82.
- <sup>17</sup> Шкловский В. А., Друинский Е. И. // ЖЭТФ. 1986. Т. 90. С. 240.
- <sup>18</sup> Коропов А. В., Шкловский В. А. // а) Поверхность. 1986. № 7. С. 87; б) Хим. физика. 1988. Т. 7. С. 391.
- <sup>19</sup> Шкловский В. А. // Ibidem. С. 338.
- <sup>20</sup> Комник Ю. Ф. // ФНТ. 1982. Т. 8. С. 3.
- <sup>21</sup> Эгами Т. // <sup>5</sup> — С. 45.
- <sup>22</sup> Татарникова Л. И. Структура твердых аморфных и жидких веществ. — М.: Наука, 1983.
- <sup>23</sup> Sados J. F., Dixmier J. // Mater. Sci. and Eng. 1976. V. 23. P. 187.
- <sup>24</sup> Hirotsu Yoshihiko, Akada Ryoji // Japan. J. App. Phys. 1984. V. 23. Pt. 2. P. L479.

- <sup>25</sup> Кузьменко В. М., Лазарев Б. Г., Мельников В. И., Судовцов А. И.//УФЖ. 1976. Т. 21. С. 883.
- <sup>26</sup> Köster U.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1978. V. 48. P. 313.
- <sup>27</sup> Götzberger A.//Zs. Phys. 1955. Bd 142. S. 182.
- <sup>28</sup> Hidenori H., Hiromichi S.//Japan. J. App. Phys. 1982. V. 21. Pt. 2. P. 783.
- <sup>29</sup> Johannessen J. S.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1974. V. 26. P. 571.
- <sup>30</sup> Laude L. D., Willis R. F., Fitton B.//Sol. State Commun. 1973. V. 12. P. 1007.
- <sup>31</sup> Shih-Chia Chang, Goro Shimaoka//Japan. J. App. Phys. 1974. Suppl. 2. Pt. I. P. 601.
- <sup>32</sup> Fan J. C. C., Anderson C. H.//J. App. Phys. 1981. V. 52. P. 4003.
- <sup>33</sup> Takamori T., Messier R., Roy R.//J. Mater. Sci. 1973. V. 8. P. 1809.
- <sup>34</sup> Barna A., Barna P. B., Pocz J. F.//J. Non-Cryst. Sol. 1972. V. 8—10. P. 36.
- <sup>35</sup> Maki Kunisuke //J. Vac. Soc. Japan. 1976. V. 19. P. 145.
- <sup>36</sup> Kurtze D. A., van Saarloos W., Weeks J. D.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 30. P. 1398.
- <sup>37</sup> Rudee M. L.//Thin Sol. Films 1972. V. 12. P. 207.
- <sup>38</sup> Chen H. S., Turnbull D.//J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 4214.
- <sup>39</sup> Физико-химические свойства элементов: Справочник. — Киев: Наукова думка, 1965. — С. 210.
- <sup>40</sup> Brodsky M. H., Title R. S., Weiser K., Pettit G. D.//Phys. Rev. Ser. B. 1970. V. 1. P. 2632.
- <sup>41</sup> Lewis A.//Phys. Rev. Lett. 1972. V. 29. P. 1555.
- <sup>42</sup> Zellama K., Germain P., Squelard S., Bourgoïn J. C., Thomas P. A.//J. Appl. Phys. 1979. V. 50. Pt. 1. P. 6995.
- <sup>43</sup> Bisaro R., Magarino J., Zellama K., Squelard S., Germain P., Morhange J. F.//Phys. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 3568.
- <sup>44</sup> Poate J. M.//<sup>9</sup>. — P. 263.
- <sup>45</sup> Смитз К. Дж. Металлы: Справочник. — М.: Металлургия, 1980. — С. 136.
- <sup>46</sup> Hauser J. J.//Phys. Rev. Ser. B. 1974. V. 9. P. 2623.
- <sup>47</sup> Richter H., Berckhemmer H., Breitling G.//Zs. Naturforsch. 1954. Bd 9a. S. 236.
- <sup>48</sup> Barth N.//Zs. Phys. 1955. Bd 142. S. 58.
- <sup>49</sup> Hashimoto M., Nüzeki T., Kambe K.//Japan. J. Appl. Phys. 1980. V. 19. P. 21.
- <sup>50</sup> Aymerick F. M., Delunas A.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1975. V. 31. P. 165.
- <sup>51</sup> Buckel W., Hilsch R.//Zs. Phys. 1954. Bd 138. S. 109.
- <sup>52</sup> Sander W.//Ibidem. 1957. Bd 147. S. 361.
- <sup>53</sup> Лазарев Б. Г., Кузьменко В. М., Судовцов А. И., Булатова Р. Ф.//ДАН СССР. 1969. Т. 184. С. 587.
- <sup>54</sup> Häubler P., Baumann F.//Zs. Phys. Kl. B. 1980. Bd 38. S. 43.
- <sup>55</sup> Савицкий Е. М., Терехова В. Ф. Металловедение редкоземельных металлов. — М.: Наука, 1975. — С. 49.
- <sup>56</sup> Кузьменко В. М., Лазарев Б. Г., Мельников В. И., Судовцов А. И.//ЖЭТФ. 1974. Т. 67. С. 801.
- <sup>57</sup> Кузьменко В. М., Мельников В. И.//Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации». — Свердловск, 1985. — С. 180.
- <sup>58</sup> Справочник по редким металлам. — М.: Мир, 1965. — С. 107.
- <sup>59</sup> Charmley J.//J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 503.
- <sup>60</sup> Палатник Л. С., Косевич В. М.//Кристаллография. 1959. Т. 4. С. 42.
- <sup>61</sup> Hashimoto M., Kambe K.//Thin Sol. Films. 1982. V. 94. P. 185.
- <sup>62</sup> Gore G.//Phil. Mag. and J. Sci. 1985. V. 9. P. 73.
- <sup>63</sup> Векшинский С. А. Новый метод металлографического исследования сплавов. — М.; Л.: ОГИЗ, 1944. — С. 124.
- <sup>64</sup> Палатник Л. С., Косевич В. М.//Кристаллография. 1958. Т. 3. С. 709.
- <sup>65</sup> Takamori T., Messier R., Roy R.//App. Phys. Lett. 1972. V. 20. P. 201; J. Mater. Sci. 1973. V. 8. P. 1809.
- <sup>66</sup> Mineo A., Matsuda A., Kurosui T., Kikuchi M.//Sol. State Commun. 1973. V. 13. P. 329, 1307.
- <sup>67</sup> Matsuda A., Mineo A., Kurosui T., Kikuchi M.//Ibidem. P. 1165.
- <sup>68</sup> Messier R., Takamori T., Roy R.//Ibidem. 1975. V. 16. P. 311.
- <sup>69</sup> Koba R., Wickersham C. E.//Appl. Phys. Lett. 1982. V. 40. P. 672.
- <sup>70</sup> Wagner M., Geiler H. D., Götz G.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1985. V. 92. P. 413.
- <sup>71</sup> Geiler H. D., Glaser E., Götz G., Wagner M.//Ibidem. 1982. V. 73. P. K161.

- <sup>72</sup> Thompson M. O., Galvin G. J., Mayer J. W., Peercy P. S., Poate J. M., Jacobson D. C., Cullis A. G., Chew N. G.//Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 2360.
- <sup>73</sup> Auvert G., Bensahel D., Perio A., Nguyen V. T., Rozgonyi G. A.//App. Phys. Lett. 1981. V. 39. P. 724.
- <sup>74</sup> Wickersham C. E., Bajor G., Greene J. E.//Sol. State Commun. 1978. V. 27. P. 17; J. Vac. Sci. and Technol. Ser. A. 1985. V. 3. P. 336.
- <sup>75</sup> Krishnaswami S. V., Messier R., Swab P., Tongson L. L., Vedam K.//J. Electr. Mater. 1981. V. 10. P. 433.
- <sup>76</sup> Gilmer G. H., Leamy H. J.//Laser and Electron—Beam Processing of Materials.—New York: Academic Press, 1980.—P. 227.
- <sup>77</sup> Палатник Л. С., Фукс М. Я., Косевич В. М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок.—М.: Наука, 1972.—С. 21.
- <sup>78</sup> Suits J. C.//Phys. Rev. 1963. V. 131. P. 588.
- <sup>79</sup> Buckel W.//J. Vac. Sci. and Technol. 1969. V. 6. P. 606.
- <sup>80</sup> Leung P. K., Wright J. G.//Phil. Mag. 1974. V. 30. P. 995.
- <sup>81</sup> Bostanjoglo O., Giese W.//Phys. State. Sol. Ser. a. 1975. V. 32. P. 79.
- <sup>82</sup> Ichikawa T.//Ibidem. 1973. V. 19. P. 707.
- <sup>83</sup> Suzuki K., Maki K.//Japan. J. Appl. Phys. 1977. V. 16. P. 667.
- <sup>84</sup> Кузьменко В. М., Мельников В. И., Рахубовский В. А.//ЖЭТФ. 1984. Т. 86. С. 1049.
- <sup>85</sup> Кузьменко В. М., Лазарев Б. Г., Мельников В. И., Судовцов А. И.//ФММ. 1974. Т. 37. С. 1006.
- <sup>86</sup> Кузьменко В. М., Мельников В. И., Владычкин А. Н., Рахубовский В. А., Судовцов А. И.//ФНТ. 1987. Т. 13. С. 947.
- <sup>87</sup> Коверда В. П., Скрипов В. П.//Кристаллография. 1983. Т. 28. С. 185.
- <sup>88</sup> Бокштейн Б. С., Клиnger Л. М., Уварова Е. Н.//Аморфные металлические сплавы.—М.: Металлургия, 1983.—С. 81.
- <sup>89</sup> Ruppersberg H., Görlitz C., Heck B.//J. Phys. Ser. F. 1984. V. 14. P. 309.
- <sup>90</sup> Sados A., Calvaugre Y., Quivy A., Harmelin M., Flank A. M.//J. Non-Cryst. Sol. 1984. V. 65. P. 109.
- <sup>91</sup> Chapman R. L., Fan J. C. C., Zeiger H. J., Gale R. P.//Laser and Electron-Beam Solid Interactions and Material Processes: Proceedings. Boston, Mass., Nov. 17—21, 1980.—New York; Oxford, 1981.—P. 81.
- <sup>92</sup> Chapman R. L., Fan J. C. C., Zeiger H. J., Gale R. P.//App. Phys. Lett. 1980. V. 37. P. 292.
- <sup>93</sup> Fan J. C. C., Zeiger H. J., Gale R. P., Chapman R. L.//Ibidem. V. 36. P. 158.
- <sup>94</sup> Bostanjoglo O.//Phys. Stat. Sol. Ser. a. 1982. V. 70. P. 473.
- <sup>95</sup> Bostanjoglo O., Schlotzhauer G.//Ibidem. 1981. V. 68. P. 555.
- <sup>96</sup> Leamy H. J., Brown W. L. et al.//App. Phys. Lett. 1981. V. 38. P. 137.
- <sup>97</sup> Cesari C., Nihoul G. et al.//Surface Sci. 1985. V. 162. P. 724.
- <sup>98</sup> Köster U., Abel R., Blanke H.//Glastechn. Ber. 1983. Bd 56K. S. 586.
- <sup>99</sup> Мелешко Л. О. Механизм и кинетика кристаллизации.—Минск: Наука и техника, 1964.—С. 113.
- <sup>100</sup> Алфинцев Г. А., Федоров О. П.//Металлофизика, 1981. Т. 3. С. 114.
- <sup>101</sup> Шкловский В. А.//Поверхность. 1986. № 6. С. 91.
- <sup>102</sup> Маслов К. В., Моторная А. А., Шкловский В. А.//Ibidem. С. 99.
- <sup>103</sup> Van Saarloos W., Weeks J. D.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 1046; Physica. Ser. D. 1984. V. 12. P. 279.
- <sup>104</sup> Фейгенбаум М.//УФН. 1983. Т. 141. С. 343.
- <sup>105</sup> Сергеев О. А., Шашков А. Г., Уманский А. С.//ИФЖ. 1982. Т. 43. С. 960.
- <sup>106</sup> Лепешев А. А., Нагибин Г. Е., Тропин Ю. Д.//II семинар по функциональной магнитоэлектронике. Красноярск, 1986.
- <sup>107</sup> Altounian Z. et al.//J. App. Phys. 1985. V. 57. P. 1777.
- <sup>108</sup> Шестак Я. Теория термического анализа. М.: Мир., 1987.—С. 340.
- <sup>109</sup> Лифшиц И. М., Каганов М. И., Танатаров Л. В.//АЭ. 1959. Т. 6. С. 391.
- <sup>110</sup> Гутфельд Р.//Физическая акустика/Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1973.—Т. 5.—С. 267.
- <sup>111</sup> Koverda V. P., Bogdanov N. M., Skripov V. P.//J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 74. P. 181.
- <sup>112</sup> Uhrich D. L. et al.//Phys. Rev. Ser. A. 1975. V. 12. P. 211.
- <sup>113</sup> Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров.—М.: Химия, 1982.—С. 237.
- <sup>114</sup> Справочник по специальным функциям/Под ред. М. Абрамовича, И. Стиган.—М.: Наука, 1979.—Гл. 5, 7, 9.