

## Фазовый переход первого рода через промежуточное состояние

© С.А. Кукушкин, А.В. Осипов

Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: sergey.a.kukushkin@gmail.com

(Поступила в Редакцию 14 октября 2013 г.)

На примере фазового перехода кремний–карбид кремния за счет химической реакции с монооксидом углерода построена теория фазовых переходов первого рода в системах, где прямое образование зародышей новой фазы по каким-либо причинам затруднено, например, из-за огромной упругой энергии. Показано, что в этом случае фазовый переход осуществляется через определенное промежуточное состояние, сильно облегчающее образование зародышей новой фазы. Для фазового перехода кремний–карбид кремния таким промежуточным состоянием является „предкарбидное“ состояние кремния, насыщенное дилатационными диполями, т. е. парами атом углерода–кремниевая вакансия, сильно притягивающимися друг к другу. Изучена модельная зависимость потенциальной энергии систем с промежуточной фазой от координат реакции. Описана кинетика превращения промежуточного состояния в новую фазу.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты: № 12-02-00935-а, 13-02-12040-офи-м, 14-02-00487-а), программы президиума РАН № 27 „Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов“.

### 1. Введение

Хорошо известно, что с термодинамической точки зрения любой фазовый переход первого рода, например, конденсация пересыщенного пара, эквивалентен химической реакции, в частности, реакции пар  $\leftrightarrow$  жидкость, в которой исходная фаза является реагентом, а новая фаза — продуктом реакции [1]. Движущая сила фазового перехода, например, пересыщение пара, обобщается при таком описании сродством реакции [1,2]. Данный подход является более общим и позволяет, в частности, описать фазовый переход первого рода за счет химической реакции, когда реагенты находятся в исходной газовой фазе, а продукт реакции является новой твердой или жидкой фазой [1]. Именно за счет такого фазового перехода образуются многие двухкомпонентные полупроводниковые пленки, которые выращиваются методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), например, SiC, GaN, AlN, так как плотность насыщенного пара этих полупроводниковых материалов при температуре роста практически равна 0 и не может обеспечить наблюдаемую скорость роста. Фазовый переход из газа в твердое тело в данном случае происходит только за счет химической реакции и управляется сродством данной реакции. Процесс образования новой фазы в таких системах в настоящее время почти не изучен. Еще сложнее протекает фазовый переход в системах, где образование новой фазы сопряжено с возникновением упругих напряжений, величина которых может быть огромной. Упругие напряжения резко искажают рельеф потенциальной энергии химической реакции в пространстве координат реакции [3,4], делая маловероятным процесс зародышеобразования непосредственно в исходной фазе и фактически приводя к образованию нового активированного комплекса и нового промежуточного

состояния, в котором зародыши образуются гораздо легче. Данная статья посвящена изучению именно таких фазовых переходов первого рода.

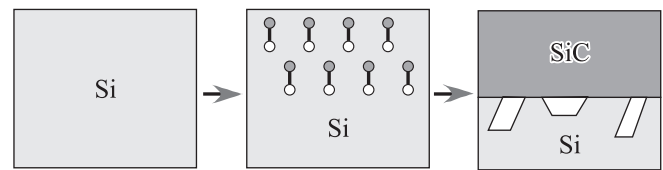
### 2. Механизм образования новой фазы через гомогенное промежуточное состояние

Любая химическая реакция, в том числе и фазовый переход первого рода, протекает через образование так называемого активированного комплекса [3]. Это состояние отвечает наивысшей точке перевала наименьшего энергетического барьера, разделяющего в пространстве координат реакции исходную (реагенты) и новую (продукты реакции) фазу. Координата реакции является величиной, термодинамически сопряженной сродству реакции [4]. Для обычного фазового перехода первого рода активированным комплексом являются критические зародыши новой фазы в объеме исходной фазы, т. е. активированный комплекс является неоднородным или гетерогенным. Более 70 лет назад это установил еще Зельдович [5]. Поэтому, когда ничто не мешает образованию критических зародышей непосредственно в исходной фазе, процесс образования новой фазы идет именно через них [6,7]. Если фазовый переход протекает за счет химической реакции, то размер критических зародышей и энергия их образования определяется сродством реакции [1,2].

Однако в некоторых случаях образование зародышей новой фазы в объеме исходной фазы значительно затрудняется дополнительными факторами, обычно не учитываемыми термодинамикой. Например, плотность новой фазы может быть меньше плотности исходной фазы, поэтому, если фазовый переход первого рода

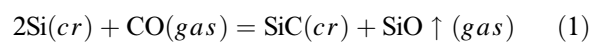
протекает в твердом теле, то для образования зародыша новой фазы необходимо учесть упругие напряжения, возникающие как в зародыше, так и в матрице исходного материала. Для кристаллов с высокими значениями модуля сжатия и модуля сдвига величина дилатационной упругой энергии при образовании зародыша может на два порядка превосходить термодинамическую энергию образования зародыша, фактически делая процесс классического зародышеобразования невозможным. Такая ситуация возникает, например, при переходах твердое тело–твердое тело, где кристаллическая структура новой фазы отличается от кристаллической структуры исходной фазы, а плотность новой фазы меньше, чем плотность исходной фазы. Примерами могут служить переход перовскит–пирохлор в цирконате-титанате свинца [8], мартенситные превращения [9], образование карбида кремния SiC в исходной матрице кремния Si за счет химической реакции Si с монооксидом углерода CO [1] и многие другие фазовые переходы. Еще одним важным фактором, препятствующим зародышеобразованию, являются упругие напряжения, возникающие из-за когерентного сопряжения кристаллических решеток новой и старой фаз. При больших значениях параметра несоответствия решеток новой и старой фаз и модуля сдвига исходной фазы общая величина упругой энергии также может значительно превосходить термодинамическую энергию образования зародыша. Кроме того, аномально низкая подвижность атомов в исходной фазе также может тормозить образование зародышей новой фазы. Последние два фактора принято считать очень важными при мартенситных превращениях [9].

Итак, если упругая энергия или какие-либо другие факторы резко увеличивают энергию образования критических зародышей непосредственно в исходной фазе, то это неоднородное состояние перестает играть роль активированного комплекса для химической реакции или фазового перехода, так как данные зародыши перестают соответствовать наименьшему энергетическому барьеру, разделяющему исходную и новую фазы. В этих условиях вначале из исходного состояния образуется другое гомогенное состояние, которое будет играть роль промежуточного состояния, а из него уже будут образовываться зародыши конечной фазы, т.е. новый активированный комплекс. В химии роль таких промежуточных состояний играют так называемые промежуточные вещества [10], через которые идут многие химические реакции. Работа образования критических зародышей конечной фазы из переходного состояния гораздо меньше, чем из исходной фазы, более того, она может стремиться к нулю, обеспечивая безбарьерный переход через единственный зародыш. В частности, при мартенситных превращениях переход идет через предмартенситное промежуточное состояние, плавление кристаллов — через состояние предплавления, переход из Si в SiC осуществляется через промежуточное „предкарбидное“ состояние, включающее в себя Si, насыщенный дилатационными диполями — устойчивыми объектами, состоящими из атома C, находящегося в междоузлии



**Рис. 1.** Схематическое изображение нового механизма роста пленки SiC в объеме Si через промежуточное „предкарбидное“ состояние, т.е. Si, насыщенный дилатационными диполями.

Si, и кремниевой вакансии, ориентированными вдоль направления  $\langle 111 \rangle$  [11]. В работах [1,11,12] показано, что именно это состояние отвечает наименьшему энергетическому барьеру. Упругая дилатационная энергия, а также упругая энергия за счет когерентного сопряжения делают энергию образования критического зародыша SiC непосредственно в Si слишком большой. Насыщение Si дилатационными диполями плавно уменьшает барьер для образования SiC вплоть до значений, близких к  $k_B T$ , после чего образование SiC из однородного промежуточного состояния происходит очень быстро по всему объему промежуточного состояния. Именно такой сценарий роста тонкой пленки SiC в объеме подложки Si наблюдается нами экспериментально при протекании реакции



в объеме подложки Si(111) при температурах 1150–1300°C. Схематически новый механизм роста пленки SiC в объеме Si показан на рис. 1. Химическая реакция (1) обеспечивает появление в некотором приповерхностном слое Si точечных дефектов двух типов, а именно, атомов C, попавших в Si из газа CO и находящихся в междоузлиях Si, и кремневых вакансий, образующихся из-за того, что высвободившийся атом O уносит с собой один атом Si. Эти точечные дилатационные дефекты образуются парами и выстраиваются в направлении  $\langle 111 \rangle$ , обеспечивающем наименьший энергетический барьер для фазового перехода (химической реакции) [13]. Такие долгоживущие объекты мы называем дилатационными диполями. Образование диполей резко снижает общую энергию системы, а кремний, насыщенный дилатационными диполями, фактически представляет собой промежуточное состояние, „предкарбидное“ состояние кремния. Когда безразмерная концентрация диполей  $\lambda$  приближается к максимальной возможной концентрации  $\lambda_c$ , а именно, четыре диполя на одну ячейку кубического кристалла Si, „предкарбидное“ промежуточное состояние очень быстро превращается в SiC по всему объему с одновременным образованием усачных пор под слоем SiC, так как объем одной ячейки SiC почти в два раза меньше объема ячейки Si. Экспериментально нами было обнаружено, что существует минимально возможная толщина SiC при таком механизме роста, которая зависит от температуры роста и типа подложки. В частности, при  $T \approx 1200^\circ\text{C}$  и Si(111)

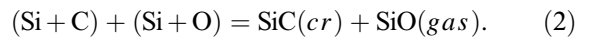
КДБ-10 минимально возможная толщина SiC составляет 30 nm. Предположительно, это соответствует толщине промежуточного состояния в данной химической реакции. Зародыши SiC внутри исходного Si не образуются, так как объем образующегося SiC на 3.4% больше, чем объем Si в старой фазе, и дилатационная энергия системы будет в этом случае огромной [1,13]. Кроме того, упругие напряжения на границе зародыша SiC за счет когерентного сопряжения фаз достаточно велики, что ведет к образованию дислокаций несоответствия решеток. Данный новый механизм образования тонких пленок к дислокациям несоответствия не приводит. Очевидно, описанный выше механизм роста новой фазы через промежуточное состояние носит общий характер для систем, где образование зародышей новой фазы непосредственно в объеме старой фазы затруднено или вообще невозможно. Примерами могут служить не только рост тонких пленок за счет химической реакции с подложкой, но и многочисленные переходы в твердых телах, где объем новой фазы больше, чем старой, например, перовскит-пирохлор в цирконате-титанате свинца, мартенситные превращения в сталях и т.д.

В настоящей работе развивается кинетическая теория фазового перехода в новую фазу через однородное промежуточное состояние на примере роста тонких пленок из материала подложки на ее поверхности. Данный переход является двумерным, так как химическая обработка подложки ведется по ее поверхности. Мартенситный и другие фазовые превращения могут быть трехмерными и описываются аналогично.

### 3. Поверхность потенциальной энергии химической реакции с двумя независимыми координатами

Итак, пусть процесс образования зародышей новой фазы непосредственно в исходной фазе подавлен, например, упругими напряжениями, и фазовый переход первого рода вынужден протекать через некоторое промежуточное состояние. Из данного промежуточного состояния система попадает в конечное через наивысшую точку наименьшего энергетического барьера в пространстве координат реакции или фазового перехода [3], т.е. седловую точку. Седловые точки могут существовать лишь в системах с несколькими независимыми координатами реакции или параметрами порядка. Между тем, хорошо известно, что в классических однофазных химических реакциях между всеми координатами реакции существует взаимно однозначная связь, определяемая стехиометрическим соотношением [3,4]. Это дает основание описывать химические реакции в однофазных системах, например, в газах, только одной координатой реакции [4]. Иначе обстоит дело в более сложных случаях, например, в многофазных системах или в системах, где реакция распадается на несколько независимых элементарных реакций [10]. Например, в реакции (1) участвуют и твердые тела, и газы, как в

реагентах, так и в продуктах реакции. После того как молекула CO, попав в кристалл Si, распадется на атом C и атом O, реакция (1) принимает вид



При такой записи видно, что данная реакция фактически протекает в две стадии и распадается на две независимые элементарные реакции [10], одна из которых идет с образованием кристалла:  $\text{Si} + \text{C} = \text{SiC}$ , а другая идет с образованием газа:  $\text{Si} + \text{O} = \text{SiO}$ . Естественно, что эта реакция описывается не одной, а двумя координатами реакции, одна из которых отвечает SiC, а другая — SiO. Очевидно, реакция с образованием газа является более быстрой и заканчивается раньше, так как реакция с образованием кристалла SiC требует перестройки всей кристаллической структуры и образования усадочных пор из-за того, что объем одной ячейки уменьшается в 2 раза.

Построим модель потенциальной энергии данной реакции. Введем две безразмерные координаты реакции,  $x$  и  $y$ , которые равны отношению плотностей SiC и SiO в системе к соответствующим плотностям в конечном продукте реакции:  $x = \rho_{\text{SiC}}/\rho_1$ ,  $y = \rho_{\text{SiO}}/\rho_2$ , где  $\rho_1$  — плотность молекул в кристаллическом SiC при данной температуре,  $\rho_2$  — максимальная плотность молекул в образовавшемся газообразном SiO,  $\rho_{\text{SiC}}$  и  $\rho_{\text{SiO}}$  — плотности молекул SiC и SiO соответственно. В начале реакции  $x = 0$ ,  $y = 0$ , в конце —  $x = 1$ ,  $y = 1$ . Рассмотрим вначале самый простой случай химической реакции только с одной координатой, например,  $y$  и одной константой  $b$

$$V(y) = \frac{b}{2}y^2 - \frac{1+b}{3}y^3 + \frac{1}{4}y^4. \quad (3)$$

Коэффициенты разложения потенциальной энергии  $V$  по степеням координаты  $y$  специально выбраны так, что  $V'(y) = y(1-y)(b-y)$ . Это приводит к тому что при  $0 < b < 1/2$  функция  $V(y)$  имеет два минимума при  $y = 0$  и  $y = 1$ , один максимум при  $y = b$ , причем  $V(0) = 0$ ,  $V(1) = -(1-2b)/12$ ,  $V(b) = b^3(1-b/2)/6$ , т.е.  $V(1) < V(0)$ . Таким образом, с помощью функции (3) можно описать химическую реакцию или фазовый переход первого рода из состояния  $y = 0$  в состояние  $y = 1$  через потенциальный барьер высотой  $b^3(1-b/2)/6$ . Проведенный анализ показывает, что химическая реакция (1) с двумя координатами может быть смоделирована следующей зависимостью потенциальной энергии от  $x$  и  $y$

$$V(y, x) = V_0 \left\{ \frac{b}{2}y^2 - \frac{1+b}{3}y^3 + \frac{1}{4}y^4 + \gamma \left[ \frac{a(y)}{2}x^2 - \frac{1+a(y)}{3}x^3 + \frac{1}{4}x^4 \right] \right\}. \quad (4)$$

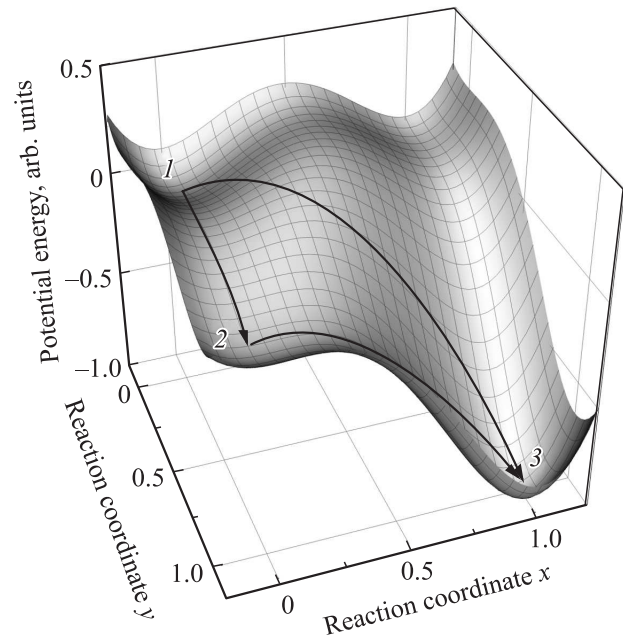
$$a(y) = a_i + (a_0 - a_i)(1 - y^2)^2. \quad (5)$$

где  $V_0$  и  $\gamma$  — некоторые положительные константы,  $0 < b < 1/2$ ,  $0 < a_i < 1/2$ ,  $a_0 > 1/2$ . Функция (4) имеет

4 минимума, 1 максимум и 4 седловые точки. Из начального состояния  $y = 0, x = 0, a(0) = a_0$  можно сразу попасть в конечное  $y = 1, x = 1$ , используя, например стехиометрическое соотношение  $y = x$ . Но при этом придется преодолеть довольно большой барьер (почти равный максимуму), так как  $a_0$  может быть достаточно большим. Это классический фазовый переход первого рода. Для данной системы барьер перехода является слишком большим из-за упругой энергии. Но есть другой путь через промежуточное состояние  $y = 1, x = 0$ . В этом состоянии  $a(1) = a_i < a_0$ , поэтому, барьер, который нужно преодолеть, чтобы попасть в конечное состояние, равен  $a_i^3(1 - a_i/2)/6$ . Он значительно меньше барьера в первом случае и даже может стремиться к 0 при  $a_i \rightarrow 0$ . Иными словами, значительно выгоднее вначале осуществить переход вдоль координаты  $y$  из 0 в 1, что приводит к резкому уменьшению барьера вдоль координаты  $x$ , так как  $a(y)$  уменьшается от  $a_0$  до  $a_i$ . И лишь затем выполнить переход вдоль координаты  $x$  из 0 в 1. Тем самым решается проблема упругой энергии в данном фазовом переходе. На рис. 2 изображена поверхность потенциальной энергии (4), (5) при следующих значениях констант  $a_i = 0.1, a_0 = 0.6, b = 0.4, \gamma = 0.5$ . Цифра 1 на рисунке показывает начальное состояние  $y = 0, x = 0$ , цифра 2 — промежуточное состояние  $y = 1, x = 0$ , цифра 3 — конечное состояние  $y = 1, x = 1$ . Состояние  $y = 0, x = 1$  не реализуется, так как  $V(0, 1) > V(0, 0)$ . Стрелками показан прямой фазовый переход из Si в SiC и фазовый переход через промежуточное „предкарбидное“ состояние 2. Второй переход несопоставимо выгоднее, так как упругая энергия при этом не увеличивается.

По существу, фазовый переход через промежуточное состояние состоит из двух последовательных фазовых переходов, связанных между собой. Если прямой переход из начального в конечное состояние невозможен из-за слишком высокого барьера, то он разбивается на два перехода. Вначале происходит переход в промежуточное состояние через седловую точку (рис. 2), а оттуда, через другую седловую точку, в конечное состояние. Т.е. прямой переход через точку максимума заменяется обходным путем через две седловые точки. Такой двойной переход через промежуточное состояние всегда выгоднее, так как каждая седловая точка находится ниже точки максимума. Эти два связанных перехода в промежуточное состояние и из него мы называем ведущим и ведомым фазовыми переходами. Отметим, что при  $a_i \rightarrow 0$  зародышей конечной фазы вообще не будет, так как промежуточная фаза перейдет в конечную фазу безбарьерно. Такой переход часто происходит, например, при плавлении кристаллов.

Для аналитического описания перехода через промежуточное состояние удобно ввести координату реакции  $\xi$ , которая соответствует „выпрямленному“ пути  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$  (рис. 2). Для реакции (1) эта координата будет соответствовать безразмерной плотности Si в системе, т.е.  $\xi = 1 - \rho_{Si}/\rho_3$ , где  $\rho_{Si}$  — плотность Si



**Рис. 2.** Поверхность потенциальной энергии в пространстве координат реакции. 1 — исходное состояние, 2 — промежуточное состояние, 3 — конечное состояние. Стрелками показаны прямой фазовый переход  $x = y$  и переход через промежуточное состояние.

в системе,  $\rho_3$  — плотность кристалла Si при данной температуре. Именно эта координата реакции является величиной, термодинамически сопряженной со скалярным средством химической реакции (1). На рис. 3 изображена зависимость потенциальной энергии реакции, взятой из рис. 2, от  $\xi$ . Иными словами, это сечение потенциальной энергии вдоль пути реакции. Для сравнения на рис. 3 приведена аналогичная зависимость без промежуточного состояния, т.е. по пути  $1 \rightarrow 3$  (рис. 2).

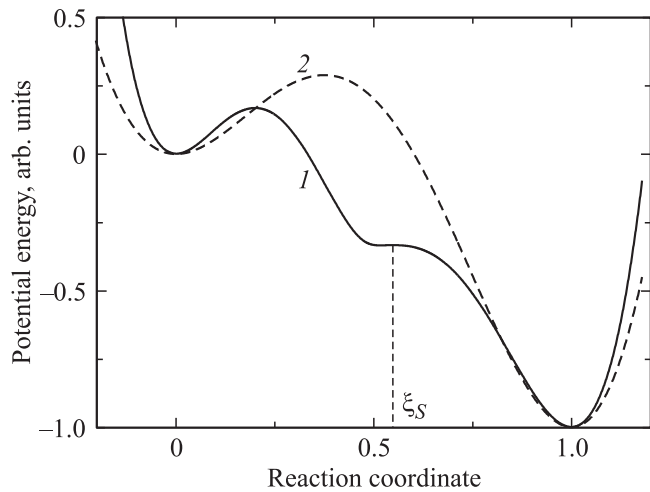
#### 4. Кинетика образования новой фазы из промежуточного состояния

Будем описывать фазовый переход из Si в SiC с помощью параметра порядка  $\xi$ , введенного в предыдущем параграфе, который обобщает понятие координаты реакции или степени протекания реакции [4]. Координата реакции в данном случае движется от 0 в кремнии к 1 в карбиде кремния и равна 1/2 в „предкарбидном“ состоянии.

Для описания фазового перехода необходимо записать большой термодинамический потенциал системы. Считая потенциал взаимодействия между атомами короткодействующим, можно представить большой термодинамический потенциал системы в следующем виде [14]

$$\Omega = \Omega_0 + P_0 \int [R_0^2 (\nabla \xi)^2 + V(\xi)] d\mathbf{R}, \quad (6)$$

где  $\Omega_0, P_0$  — константы,  $R_0$  — масштабный фактор [14],  $\mathbf{R}$  — радиус-вектор в плоскости подложки,  $V(\xi)$  —



**Рис. 3.** Зависимость потенциальной энергии системы от степени протекания реакции: 1 — через промежуточное состояние ( $\xi_S$  — точка спинодали, где вторая производная энергии обращается в 0), 2 — прямой переход без промежуточного состояния.

потенциальная энергия реакции, имеющая два минимума при  $\xi_1$  и  $\xi_2$ , отвечающие промежуточной и новой фазам, разделенные максимумом, соответствующим новому активированному комплексу. При увеличении числа диполей  $\lambda$  на одну ячейку, величина этого максимума уменьшается, а при критическом значении  $\lambda = \lambda_c = 4$  она обращается в 0. В рамках модели (4), (5) условие  $\lambda_c - \lambda = 0$  соответствует  $a_i = 0$ , т.е.  $a_i = q(\lambda_c - \lambda)$ , где  $q$  — положительная константа. Рассмотрим наименьшую точку перегиба  $\xi_S$ , где  $V''(\xi_S) = 0$  (рис. 3). Состояния вблизи и слева от этой точки отвечают „предкарбидном“ кремнию, насыщенному дилатационными диполями. В рамках модели (4), (5) при  $a_i \ll 1$  имеем  $\xi_S = 1/2 + a_i/6$ . Для того чтобы описать „предкарбидный“ кремний, разложим  $V(\xi)$  в ряд Тейлора вблизи этой точки и ограничимся пока лишь первыми двумя ненулевыми слагаемыми

$$V(\xi) = V(\xi_S) + V'(\xi_S)(\xi - \xi_S) + \frac{1}{6}V'''(\xi_S)(\xi - \xi_S)^3. \quad (7)$$

Поскольку  $V'(\xi_S)$  стремится к 0 при  $\lambda \rightarrow \lambda_c$ , но остается при этом положительным, то, следуя принципам теории Ландау, ограничимся простейшим приближением  $V'(\xi_S) = \alpha(\lambda_c - \lambda)^2$ , где  $\alpha$  — положительная константа. Введя обозначение  $V'''(\xi_S) = -\beta$ , где  $\beta$  — положительная константа и добавляя  $V(\xi_S)$  к  $\Omega_0$ , окончательно получим

$$V(\xi) = \alpha(\lambda_c - \lambda)^2(\xi - \xi_S) - \frac{\beta}{6}(\xi - \xi_S)^3. \quad (8)$$

В рамках модели (4), (5) при  $a_i \ll 1$  имеем  $\alpha = (5/36)\gamma V_0 q^2$ ,  $\beta = (2 + a_i)\gamma V_0$ . Введем новые переменные

$$\varphi = \frac{\xi - \xi_S}{\lambda_c - \lambda} \sqrt{\frac{\beta}{2\alpha}}; \quad r = \frac{R\sqrt{\lambda_c - \lambda}}{2R_0} \left(\frac{\alpha\beta}{2}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (9)$$

и будем измерять энергию в единицах  $\Omega_* = (4P_0\alpha/\beta) \times [R_0(\lambda_c - \lambda)]^{3/2}(2\alpha\beta)^{1/4}$ , тогда большой термодинамический потенциал примет безразмерный вид

$$\Omega(\varphi) = \int \left[ \frac{1}{2}(\nabla\varphi)^2 + 2\varphi \left(1 - \frac{\varphi^2}{3}\right) \right] d\mathbf{r} + \text{const}. \quad (10)$$

Это выражение не зависит ни от каких параметров, поэтому кинетика фазового превращения через промежуточное состояние протекает одинаково во всех системах, изменяются лишь единицы измерения.

Согласно гипотезе Ландау, кинетика фазового перехода при несохранении параметра порядка (координаты реакции) описывается уравнением [15,16]

$$\frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \xi}{\partial t} = -\frac{\delta \Omega}{\delta \xi} + f, \quad (11)$$

где  $\Gamma$  — кинетический коэффициент,  $f$  — сторонняя случайная сила, имитирующая тепловой ансамбль. Переходя к переменным  $\varphi$  и

$$\tau = \frac{2t\Gamma P_0 R_0^{\frac{3}{2}}}{\sqrt[4]{2\alpha\beta} \sqrt{\lambda_c - \lambda}}, \quad (12)$$

и измеряя  $f$  в соответствующих единицах, получим

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \Delta\varphi + 2(\varphi^2 - 1) + f. \quad (13)$$

Равновесная конфигурация  $\varphi_e$ , соответствующая переходу координаты реакции из области промежуточного состояния  $\varphi_i = -1$ , т.е.

$$\xi_i = \xi_S - \sqrt{\frac{2\alpha}{\beta}}(\lambda_c - \lambda) \quad (14)$$

в область продукта реакции  $\text{SiC } \varphi > 1$  (эта область не описывается разложением (7)), подчиняется уравнению

$$\Delta\varphi_e = 2(1 - \varphi_e^2). \quad (15)$$

В этих двух областях реакция не идет, так как сродство реакции  $A$  (аналог разности химических потенциалов новой и старой фаз) равно 0, потому что  $A = \text{const } \Omega'(\xi) = 0$ . Очевидно, для случая тонкой пленки  $\text{SiC}$  в  $\text{Si}$   $\varphi_e$  обладает цилиндрической симметрией. Реакция реально идет лишь на границе раздела фаз в области сильного изменения  $\varphi$ , так как определенная мода отклонения  $\varphi$  от  $\varphi_e$  является неустойчивой и все время нарастает под действием теплового ансамбля.

Для количественного описания этого процесса представим параметр порядка в виде

$$\varphi(\mathbf{r}, \tau) = \varphi_e(\mathbf{r}) + \psi(\mathbf{r}, \tau) \quad (16)$$

и в соответствии с общими принципами синергетики линеаризуем основное кинетическое уравнение фазового

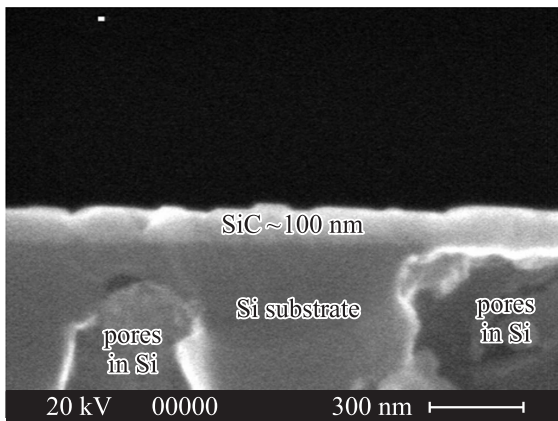


Рис. 4. Микроскопическое изображение среза пленки SiC в объеме Si после фазового перехода.

перехода (13) через гомогенное промежуточное состояние по  $\psi$

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} = L\psi + f, \quad L = \Delta + 4\varphi_e. \quad (17)$$

Разложим  $\varphi(\mathbf{r}, \tau)$  по нормированным собственным функциям  $\psi_k$  оператора  $L$

$$\psi(\mathbf{r}, \tau) = \sum_k \gamma_k(\tau) \psi_k(\mathbf{r}), \quad (18)$$

тогда

$$\gamma_k' = \mu_k \gamma_k + f_k(\tau), \quad (19)$$

где  $\mu_k$  — собственные числа оператора  $L$ ,  $\gamma_k$  — амплитуда моды с номером  $k$ ,  $f_k$  — соответствующие гармоники силы  $f$ . Так как  $\varphi_e$  является наименьшей перевальной траекторией в пространстве  $\{\varphi(\mathbf{r})\}$ , то оператор  $L$  имеет только одно положительное собственное значение  $\mu_0$ . Поскольку  $\varphi_e'$  удовлетворяет уравнению  $L\psi = 0$ , то  $\mu_1 = 0$ . Соответствующая гармоника  $\psi_1$  описывает смещение области новой фазы как целого. Смещение областей новой фазы по отношению к промежуточной фазе является характерной особенностью фазовых переходов через промежуточное состояние. В данном случае такие смещения приводят к появлению полостей на границе раздела слоя промежуточного состояния и конечной фазы, так как объем ячейки SiC в 2 раза меньше объема ячейки Si. Чем меньше константа  $a_i$  в (5), тем большие области могут сдвигаться. На рис. 4 приведен срез границы раздела SiC/Si после фазового перехода за счет реакции (1). Данный факт еще раз иллюстрирует принципиальную разницу между классическим зарождением SiC в Si, где объем SiC на 3.4% больше, чем объем Si, в результате чего образование зародышей SiC непосредственно в Si затруднено, и зарождением через промежуточное состояние, которое, наоборот, сопровождается образованием пустот и смещением новой фазы как единого целого.

Рассмотрим в качестве важного примера одномерный случай  $\Delta\psi = \psi''$ , тогда все основные результаты можно

получить аналитически. Равновесная конфигурация координаты реакции находится из (15)

$$\varphi_e = -1 + 3 \operatorname{ch}^{-2} r. \quad (20)$$

Оператор  $L = \Delta + 4\varphi_e = d^2/dr^2 + 12 \operatorname{ch}^{-2} r - 4$  имеет следующий дискретный спектр и набор собственных функций

$$\mu_0 = 5, \quad \psi_0 = \frac{\sqrt{15}}{4 \operatorname{ch}^3 r},$$

$$\mu_1 = 0, \quad \psi_1 = \frac{\sqrt{15}}{2} \frac{\operatorname{th} r}{\operatorname{ch}^2 r},$$

$$\mu_2 = -3, \quad \psi_2 = \sqrt{3} \left( \frac{5}{4 \operatorname{ch}^3 r} - \frac{1}{\operatorname{ch} r} \right),$$

$$\mu_3 = -4, \quad \psi_3 = B \left( \frac{3 \operatorname{th} r}{2 \operatorname{ch}^2 r} - \operatorname{th}^3 r \right),$$

где  $B$  — нормированный множитель, стремящийся к 0. Имеется также непрерывный спектр отрицательных собственных значений  $\mu_m = -(m^2 + 4)$ . Как следует из (19), все гармоники с отрицательными  $\mu$  быстро затухают и начинает доминировать гармоника с  $\mu_0$ . Поэтому динамика промежуточного состояния описывается выражением

$$\begin{aligned} \varphi(r, \tau) &= \varphi_e(r) + e^{\mu_0 \tau} \psi_0(r) \\ &\times \left[ C_0 + \int_0^\tau dt e^{-\mu_0 t} \int_{-\infty}^\infty f(x, t) \psi_0(x) dx \right] = -1 + 3 \operatorname{ch}^{-2} r \\ &+ e^{5\tau} \operatorname{ch}^{-3} r \left[ C_0 + \frac{15}{16} \int_0^\tau dt e^{-5t} \int_{-\infty}^\infty f(x, t) \operatorname{ch}^{-3} x dx \right], \end{aligned} \quad (21)$$

где  $C_0$  — константа, определяемая начальным условием.

В двумерном и трехмерном случаях [17] эволюция гомогенного промежуточного состояния в новую фазу также будет описываться выражением, аналогичным (21), но аналитических выражений для  $\varphi_e(r)$ ,  $\psi_0(r)$ ,  $\mu_0$  получить уже нельзя, поэтому можно использовать либо численные методы, либо приближенные аналитические, например, вариационный метод [14].

Рассмотрим теперь двумерный случай и еще более усложним задачу, продолжив разложение (8) еще на одно слагаемое вида  $\omega(\xi - \xi_S)^4$  для того, чтобы описать однородную новую фазу, а не только промежуточное состояние. Для определенности выберем положительный коэффициент разложения  $\omega$  таким, чтобы в безразмерной записи большой термодинамический потенциал (10) имел простой вид

$$\Omega(\varphi) = \int \left[ \frac{1}{2} (\nabla \varphi)^2 + 2\varphi \left( 1 - \frac{\varphi^2}{3} \right) + \frac{\varphi^4}{8} \right] + d\mathbf{r} + \text{const.} \quad (22)$$

Тогда радиально-симметричная равновесная конфигурация находится из уравнения

$$\frac{d^2\varphi_e}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\varphi_e}{dr} = 2(1 - \varphi_e^2) + \frac{\varphi_e^3}{2}. \quad (23)$$

Правая часть (23) обращается в 0 при  $\varphi_e = \varphi_1 = -0.9032$  и при  $\varphi_e = \varphi_2 = 3.7093$ , которые соответствуют гомогенному промежуточному состоянию и SiC соответственно. Решение уравнения (23) с соответствующими граничными условиями доставляет экстремум функционалу

$$W[\varphi] = 2\pi \int_{-\infty}^{\infty} \left[ \frac{(\varphi')^2}{2} + V(\varphi) - V(\varphi_1) \right] r dr, \quad (24)$$

где  $V(\varphi) = 2\varphi - (2/3)\varphi^3 + \varphi^4/8$ ,  $V(\varphi_1) = -1.232$ . Будем решать уравнение (23) вариационным методом, используя пробную функцию в виде

$$\varphi_e(r) = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2} \operatorname{th}\left(\frac{r_c - r}{\delta}\right) + \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}, \quad (25)$$

где  $r_c$  и  $\delta$  — вариационные параметры. Подставляя (25) в (24) и находя экстремум  $W$  по  $r_c$  и  $\delta$ , получим  $r_c = 4.78$ ,  $\delta = 0.88$ . Представим теперь функцию  $\varphi(r, t)$  в виде (16) и линеаризуем по  $\psi$  основное кинетическое уравнение фазового перехода

$$\frac{\partial\varphi}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial\varphi}{\partial r} + 2(\varphi^2 - 1) - \frac{1}{2}\varphi^3 + f. \quad (26)$$

При этом получим

$$\frac{\partial\psi}{\partial\tau} = L\psi + f, \quad L = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + 4\varphi_e - \frac{3}{2}\varphi_e^2. \quad (27)$$

Так как  $\varphi_e'$  удовлетворяет уравнению  $L\psi = 0$ , то собственное число  $\mu_1$  оператора  $L$  равно 0. Величину  $\mu_0$  и соответствующую собственную функцию  $\psi_0$  можно найти вариационным методом. Выберем в качестве пробной функции  $\psi_0 = N \operatorname{ch}^{-m}((r - r_c)/\delta)$ , где  $m$  — вариационный параметр,  $N$  — нормировочный множитель. Тогда вариационный метод дает  $\mu_0 = 0.053$ ,  $m = 2.02$ . Близость  $m$  к значению 2, очевидно, связана с тем, что  $(\operatorname{th} x)' = \operatorname{ch}^{-2} x$ . Полученное значение  $\mu_0$  очень близко к точному значению  $\mu_0 = 0.055$ , которое находится численно. На рис. 5 изображено численное решение уравнения (26) при  $f = 0$ , полученное методом конечных элементов. Оно имеет зародышеподобный вид и поэтому может быть приближенно описано выражением

$$\varphi(r, \tau) = \frac{\varphi_2 - \varphi_1}{2} \operatorname{th}\left(\frac{r_0(\tau) - r}{\delta}\right) + \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2}. \quad (28)$$

Зависимость радиуса зародыша новой фазы от времени  $r_0(\tau)$  может быть вычислена подстановкой (28) в (26) в рамках теории возмущений [18], в частности, в нулевом порядке имеем

$$\frac{dr_0}{d\tau} = 0.986 \left( \frac{1}{r_c} - \frac{1}{r_0(\tau)} \right). \quad (29)$$

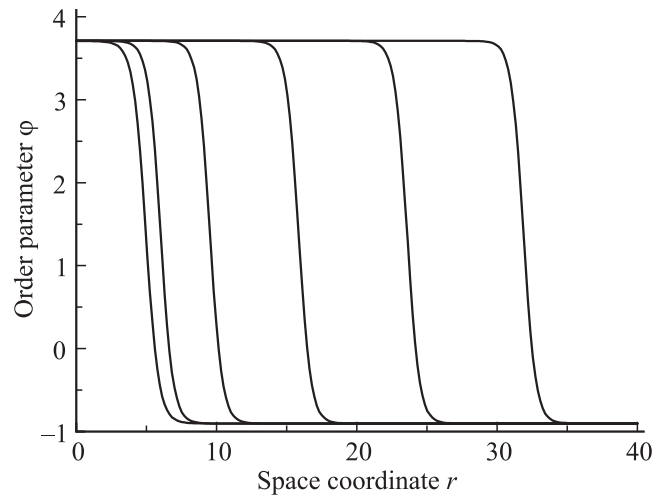


Рис. 5. Численное решение уравнения (26) при  $f = 0$ , описывающее растущий зародыш новой фазы из промежуточного фазы, в последовательные моменты времени  $\tau = 0$  (начальное условие с  $r_0 = 5$ ); 50; 100; 150; 200; 250.

Величина  $r_c = 4.78$  играет роль радиуса критического зародыша новой фазы. При  $r_0 < r_c$  новая фаза растворяется, при  $r_0 > r_c$  растет, причем при  $r \rightarrow \infty$   $r_0(\tau) = 0.206\tau$ . Аналитические выражения (28), (29) описывают рост новой фазы SiC из однородного „предкарбидного“ состояния. Аналогичные выражения могут быть получены и для трехмерных фазовых превращений.

Статистическую теорию образования ансамбля зерен новой фазы из промежуточного состояния можно построить, рассматривая броуновское движение под действием силы  $f$  в одномерном фазовом пространстве, по оси которого отложено значение амплитуды единственной неустойчивой моды  $\gamma_0$  (см. (18), (19)). С помощью методов теории вероятностей нетрудно получить уравнение на распределение случайной величины  $\gamma_0(\tau)$  [14]. Решение этого уравнения в стационарном приближении [14] дает квазистационарный поток зародышей новой фазы I через потенциальный барьер  $W$ , разделяющий промежуточную и новую фазы

$$I = \operatorname{const} \sqrt{\frac{\mu_0}{4\pi}} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right). \quad (30)$$

Отметим, что в пределе  $\lambda \rightarrow \lambda_c$  этот поток стремится к константе, так как  $W \rightarrow 0$ , тогда как скорость роста островков новой фазы, как следует из (9), (12), (29), стремится к бесконечности как  $(\lambda_c - \lambda)^{-1}$ . Поэтому при  $\lambda \rightarrow \lambda_c$  или  $a_i \rightarrow 0$  количество островков новой фазы и время образования новой фазы уменьшаются линейно по  $a_i$ , а скорость роста островков увеличивается. При  $\lambda = \lambda_c$  или  $a_i = 0$  новая фаза образуется мгновенно из одного островка, т.е. промежуточное состояние превращается в новую фазу одновременно по всему объему. При этом вся матрица исходной фазы задает кристаллическую ориентацию новой фазы, что

является большим преимуществом данного механизма роста тонких пленок.

## 5. Заключение

Таким образом, в настоящей работе построена теория фазового перехода первого рода в системах, где зародыши новой фазы по каким-либо причинам не могут образоваться в объеме исходной фазы, например, из-за возникающей упругой энергии. В этом случае система постепенно переходит в промежуточное состояние, в котором образование зародышей новой фазы происходит гораздо легче. Работа образования зародыша может при этом уменьшиться вплоть до  $k_B T$ . Переход в новую фазу из такого гомогенного промежуточного состояния описан на примере фазового перехода кремний–карбид кремния за счет химической реакции с монооксидом углерода. Найдено приближенное аналитическое выражение для растущей области новой фазы из промежуточного состояния в терминах координаты химической реакции. Показано, что именно координата химической реакции является параметром порядка фазового превращения, а сродство реакции — его движущей силой. При приближении промежуточного состояния к области спинодального распада время образования новой фазы стремится к 0 линейно, т.е. как  $\lambda_c - \lambda$ , тогда как скорость образования областей новой фазы остается постоянной величиной, определяемой  $\mu_0$  — единственным положительным собственным значением оператора эволюции промежуточного состояния. При  $\lambda = \lambda_c$  или  $a_t = 0$  вся новая фаза одновременно образуется из одного зародыша, что является идеальным вариантом для гетероэпитаксии тонких пленок, так как вся матрица исходной фазы ориентирует новую фазу и количество дефектов будет минимальным. На практике, пленка SiC толщиной 20–50 nm на поверхности Si образуется при  $T = 1250^\circ\text{C}$  за время порядка 1 s. Равенство нулю следующего собственного числа  $\mu_1$  оператора эволюции промежуточного состояния обеспечивает безбарьерное смещение больших областей новой фазы относительно промежуточной фазы под действием тепловых флуктуаций, что в итоге приводит к образованию пор и полостей на границе между старой и новой фазами.

## Список литературы

- [1] S.A. Kukushkin, A.V. Osipov. *J. Appl. Phys.* **113**, 024 909 (2013).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **50**, 1188 (2008).
- [3] Г. Эйринг, С.Г. Лин, С.М. Лин. *Основы химической кинетики*. Мир, М. (1983). 528 с.
- [4] Т. де Донде, П. ван Риссельберг. *Термодинамическая теория сродства*. Металлургия, М. (1984). 134 с.
- [5] Я.Б. Зельдович. *ЖЭТФ* **12**, 525 (1942).
- [6] В.Г. Дубровский. *Теория формирования эпитаксиальных наноструктур*. Физ.-мат. лит., М. (2009). 351 с.
- [7] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Кинетика и катализ* **49**, 85 (2008).
- [8] С.А. Кукушкин, И.Ю. Тентилова, И.П. Пронин. *ФТТ* **54**, 571 (2012).
- [9] Г.В. Курдюмов. *Явления закалки и отпуска стали*. Металлургия, М. (1966). 64 с.
- [10] Н.М. Эмануэль, Д.Г. Кнорре. *Курс химической кинетики*. Высш. шк., М. (1984). 463 с.
- [11] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ДАН* **444**, 266 (2012).
- [12] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *Изв. РАН. МТТ* **2**, 122 (2013).
- [13] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТП* **47**, 1575 (2013).
- [14] A.V. Osipov. *J. Phys. D* **28**, 1670 (1995).
- [15] A. Umantsev. *Field Theoretic Method in Phase Transformations*. Springer, New York (2012). 344 p.
- [16] C. Unger, W. Klein. *Phys. Rev. B* **29**, 2698 (1984).
- [17] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *РХЖ* **57**, 5, 3 (2013).
- [18] П.В. Гордон, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. *ФТТ* **44**, 2079 (2002).