

УДК 539.213

©1995

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНОЙ АМОРФИЗАЦИИ КАК ПРОЦЕССА ГЕНЕРАЦИИ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ

С.В.Демидов, Т.В.Ищенко, Ф.В.Пирогов¹

Институт общей физики РАН, Москва
(Поступила в Редакцию 3 марта 1994 г.)

На основании анализа экспериментальных данных по твердофазной аморфизации (ТФА) предложена простая модель для описания этого явления, основанная на рассмотрении поля деформаций, обусловленного структурными дефектами неупорядоченной системы. Показано, что в различных экспериментальных системах процесс ТФА может быть описан с единой точки зрения как процесс релаксации исходного напряженного метастабильного состояния. Учет взаимодействия структурных элементов приводит к нелинейной зависимости энергии активации процесса, и с формальной точки зрения модель оказывается аналогичной рассматриваемой в теории горения и взрыва и имеет автоволновые решения типа бегущий фронт для волны фазового превращения и бегущий импульс для связанного с фронтом температурного профиля. Предложено уравнение, связывающее значения корреляционной длины в аморфной сетке L_c с термодинамическими параметрами ТФА, определяемыми опытным путем, и показано, что модель ТФА предсказывает значения $L_c \sim 15 \text{ \AA}$, близкие к экспериментальным. Найдено, что в общем случае возможны различные физические механизмы ТФА: беспороговый, «мягкий», когда концентрация N структурных нарушений, характеризующих аморфную фазу, увеличивается от $N \approx 0$ до $N_{\max} \sim L_c^{-3}$, и «жесткий», когда для аморфизации требуется превышение критической пороговой концентрации N . Показано, что переход от «мягкого» к «жесткому» режиму контролируется величиной радиуса взаимодействия для поля деформаций. Из экспериментальных данных о зависимости напряжений, возникающих в процессе ионной имплантации в аморфизирующейся пленке, от дозы облучения оценены параметры потенциала взаимодействия $\varphi(r)$ для структурных дефектов, характеризующих аморфную фазу.

Под твердофазной аморфизацией (ТФА) принято понимать группу методов, не требующих для достижения аморфного состояния закалки жидкости или напыления на холодную подложку. В эту группу обычно включают твердофазные реакции [1,2], механическое сплавление [3-5], ионную имплантацию [6], гидрирование [7], а также методы, основанные на фазовых переходах в условиях высокого давления [8].

¹ Институт физики АН Латвии, Рига.

За прошедшее десятилетие как сами методы, так и аморфные материалы, полученные с их помощью, являлись предметом интенсивных исследований. При интерпретации экспериментальных данных наибольшее распространение получили эмпирическая модель «линии абсолютной неустойчивости» [8,9], подход, базирующийся на теории стеклования (ТФА при гидрировании [10]), и метод молекулярной динамики [11], используемые в ряде случаев без удовлетворительного теоретического обоснования.

В настоящей работе предпринята попытка обоснования общности физических механизмов, лежащих в основе процессов ТФА, с помощью простых модельных представлений о поле деформаций, обусловленных структурными дефектами неупорядоченной системы.

Статья построена следующим образом. В разделе 1 коротко описываются и анализируются основные экспериментальные данные по ТФА, а также формулируются основные принципы, на которых базируется наша модель. Раздел 2 посвящен математической формулировке модели и исследованию ее основных свойств. В разделе 3 обсуждается проблема экспериментальной проверки предложенного подхода.

1. Анализ основных экспериментальных данных по ТФА

Прежде всего попытаемся ответить на вопрос: является ли рассматриваемая группа методов ТФА чисто формальным объединением, включающим альтернативные методы по отношению к закалке жидкости, или же в основе ТФА лежат общие физические принципы. В последнее время появились экспериментальные результаты, которые позволяют предположить, что различные методы ТФА имеют единую природу.

Рассмотрим сначала твердофазные реакции и механическое сплавление [1-5] (последнее заключается в длительном размальвании компонент бинарного сплава в шаровой или стержневой мельнице). В этом случае установлено, что имеет место один и тот же механизм [1-5]. Действительно, фаза агломерации [4] приводит к тому, что аморфизирующаяся частица представляет собой ряд чередующихся слоев или включений компонент толщиной несколько десятков ангстрем, в то время как в случае твердофазных реакций такой набор слоев создается методами напыления [1,2]. Термическая [1] или механическая [3,4] активация такой гетерогенной системы приводит к аморфизации.

Недавние эксперименты показали, что ТФА с помощью твердофазных реакций может происходить и при низких температурах $T \sim 80$ К [2], где термически активированная диффузия пренебрежимо мала, а ТФА при механическом сплавлении возможна также в случае нулевой теплоты смешивания.

Эти результаты не укладываются в рамки подхода [1], обычно используемого для объяснения ТФА в этом случае. Возможный новый механизм был предложен в [5]. Он сводится к тому, что в системе чередующихся слоев возникают значительные локальные напряжения, сосредоточенные на границах раздела. Процесс релаксации таких напряжений (термически или механически стимулированный) приводит к разупорядочению и аморфизации слоев.

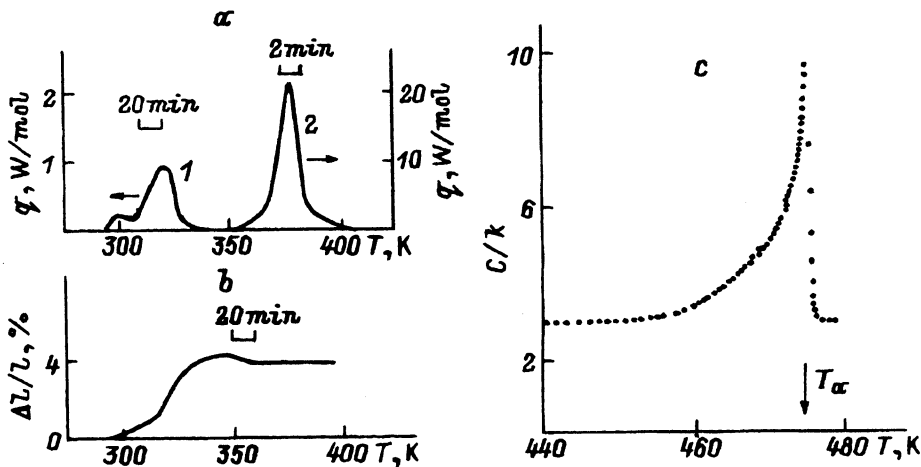


Рис. 1. Тепловой эффект при ТФА CdSb (а) и изменение размеров образца (b); Аномалия теплоемкости при ТФА в $\text{Fe}_2\text{ErH}_{3.4}$ [7] (с).

1 — аморфизация, 2 — кристаллизация (по данным работы [8]).

Процесс релаксации напряжений может в общем случае не быть термически стимулированным, что позволяет объяснить результаты [2], где ТФА наблюдалась при низких температурах. Кроме того, локальные напряжения могут служить источником энергии для обеспечения аномально быстрой диффузии, необходимой для ТФА [1]. При такой атермической природе диффузионной аномалии зона реакции должна быть конечной, что и наблюдается экспериментально [2].

Роль напряжений в пленке, возникающих в процессе ионной имплантации кремния, была исследована Волкертом в работе [6]. Вначале при увеличении дозы облучения I напряжение S в пленке возрастает, затем при $I = I_c$ величина S достигает максимального значения, после чего в области $I > I_c$ напряжение начинает уменьшаться. Существенно, что максимум кривой $S(I)$ точно соответствует порогу образования аморфного слоя $\alpha\text{-Si}$, а процесс его роста сопровождается релаксацией напряжений. Это свидетельствует о том, что и в процессе ионной имплантации ТФА возникает в результате релаксации напряжений, создающихся при имплантации.

Аналогичная ситуация имеет место в случае гидрирования [7], где ТФА индуцируется нагревом метастабильной фазы, полученной при насыщении образца водородом. В этом случае исходное напряженное состояние характеризуется увеличением удельного объема (гидрирование поэтому эквивалентно отрицательному давлению). При увеличении температуры в точке $T = T_a$ удельный объем уменьшается релаксируя к исходному или промежуточному менее напряженному значению [7]. Интересно, что в этом случае удельная теплоемкость при $T = T_a$ может иметь аномалию, характерную для фазовых переходов II рода (рис. 1,с).

ТФА при фазовом переходе в условиях высокого давления, с помощью которой получают аморфные образцы стабильные при нормальных условиях, заключаются в том, что метастабильная кристаллическая фаза высокого давления (ФВД), отвечающая меньшим зна-

чениям удельного объема, закаливается в метастабильном состоянии при давлении $p = 1 \text{ atm}$ и азотной температуре [8]. Изобарический ($p = 1 \text{ atm}$) нагрев метастабильной ФВД приводит при $T = T_a$ к аморфизации образца, причем наблюдается выделение теплоты аморфизации Q_a (рис. 1,а). Удельный объем образца при этом увеличивается до значений близких к значению удельного объема для кристаллической фазы низкого давления (ФНД), стабильной при $p = 1 \text{ atm}$ (рис. 1,б).

Дальнейшее увеличение температуры образца приводит к кристаллизации аморфной фазы (АФ), представляющей собой экзотермический процесс с теплотой Q_c , при котором удельный объем практически не меняется ([8], рис. 1,а,б).

Очевидно, что и в этом случае ТФА обусловлена релаксацией напряженной ФВД, и рассматриваемая схема ТФА представляет собой часть последовательности структурных превращений: метастабильная ФВД-АФ-ФНД. Структура ближнего порядка АФ и ФНД одинакова, например, для $a\text{-GaSb}$ [12,13], $a\text{-Si}$ и $a\text{-Ge}$ [14] она отвечает тетраэдрической координации связей (здесь мы не будем рассматривать случай, когда упорядоченная ФНД не существует, как в системе Al-Ge [8]).

Отметим, что ТФА с помощью высокого давления позволяет получать объемные образцы полупроводников групп A^2B^5 [8], A^3B^5 [12,13], а также Si и Ge [14], которые по стандартным технологиям осаждения удается синтезировать только в виде аморфных пленок.

Таким образом, анализ экспериментальных данных [1-8] показывает, что ТФА в общем случае, по-видимому, обусловлена процессом релаксации напряжений в образце, причем конкретные способы приготовления исходного метастабильного состояния могут быть различными (например, $a\text{-Si}$ получают как с помощью ионной имплантации, так и через ФВД). Для упрощения теоретического анализа естественно выбрать схему ТФА, для которой характерно наиболее однородное исходное напряженное состояние. Из известных в настоящее время методик [1-8] указанному требованию наиболее полно удовлетворяют фазовые переходы в условиях высокого давления, поэтому далее в работе мы будем рассматривать именно эту схему ТФА [8].

С термодинамической точки зрения температуру аморфизации T_a при ТФА через ФВД принято связывать с «линией абсолютной неустойчивости», получаемой экстраполяцией кривой плавления ФВД к $p = 1 \text{ atm}$ [8,9]. Однако попытки описать ТФА как «холодное плавление» [8] не является, на наш взгляд, убедительными, поскольку для $a\text{-Si}$, $a\text{-Ge}$ и $a\text{-GaSb}$, получаемых по этой схеме [12-14], структуры ближнего порядка жидкости и аморфной фазы существенно отличаются. Более адекватным, по нашему мнению, является подход, предложенный в [11], где ТФА рассматривается как специфическая неустойчивость атомной конфигурации, которая сопровождается особенностью в упругих модулях и может быть описана в терминах перколяции жесткости [11].

Рассмотрим переход ФВД→АФ. Очевидно, что различие между переходами ФВД→ФНД и ФВД→АФ связано с возникновением промежуточного порядка [15], характеризующегося корреляционной длиной L_c . По определению [15], на масштабах $L < L_c$ в неупорядоченном состоянии сохраняется «память» о пространственном положении ато-

мов (аморфный материал относительно упорядочен), а при $L \gg L_c$ корреляция в пространственном положении атомов исчезает. В большинстве аморфных материалов справедливо соотношение $L_c \sim (3-5) a \sim (10-15) \text{ \AA}$, где a — межатомное расстояние. В случае кристалла: $L_c = \infty$ (ФНД), а для разупорядоченной сетки $L_c < \infty$ (АФ), причем на создание конечной корреляционной длины $L_c \sim 10 \text{ \AA}$ расходуется энергия Q_c , равная разности термодинамических потенциалов аморфной и кристаллической фаз (рис. 1).

Естественно предположить, что в точке ТФА исходное метастабильное состояние теряет устойчивость (например, ФВД при $T = T_a$ не может больше находиться в метастабильном состоянии), в результате чего образуется «возбужденная фаза» со структурой ближнего порядка, аналогичной аморфной и кристаллической фазам и отличающейся от них как отсутствием любых типов промежуточного порядка, так и наличием избыточной энергии по отношению к кристаллу $Q_{tr} = Q_a + Q_c$. Предполагается, что эта энергия распадается в основном в локализованных модах сильно разупорядоченной «возбужденной фазы» [16], что, по-видимому, проявляется в возникновении аномальной диффузии при ТФА [1,16].

В процессе релаксации определенного таким способом возбужденного состояния в общем случае возможно возникновение как $L_c \sim 10 \text{ \AA} < \infty$, так и $L_c = \infty$. В первом случае образуется АФ, причем выделяется энергия $Q_a < Q_{tr}$, а во втором образуется ФНД (кристалл с той же структурой ближнего порядка) и выделяется полная теплота перехода $Q_{tr} = Q_a + Q_c$.

Как видно из сказанного, при возникновении в процессе релаксации аморфного состояния с конечным значением L_c разность энергий $Q_{tr} - Q_a = Q_c$ запасается в структурных элементах, обуславливающих отклонение структуры системы от упорядоченной кристаллической. Поэтому мы предполагаем, что в общем случае аморфизация эквивалентна возникновению критической концентрации специфических структурообразующих дефектов с энергией U , создающих локальные напряжения в метастабильной аморфной структуре, равновесная концентрация N которых задает корреляционную длину

$$L_c = N(t \rightarrow \infty)^{-1/3}, \quad (1)$$

а полная энергия дается формулой $Q_c = UN$, причем дисперсия величины U невелика [17-19].

Взаимодействие между структурообразующими дефектами мы будем описывать через поле упругих деформаций в рамках приближения ближайших соседей. Отметим, что с точностью до численных значений параметров модели микроскопическая природа дефектов может быть разной в материалах с различным типом химической связи или структурой ближнего порядка [17-20].

Учет взаимодействия приводит к зависимости $U = U(N)$, и сформулированная модель с формальной точки зрения оказывается аналогичной рассматриваемым в теории горения и взрыва [21] или в теории неравновесной взрывной кристаллизации в аморфных материалах [22].

Такой подход ранее для описания ТФА не применялся и имеет ряд преимуществ перед другими моделями.

Например, известны попытки описания ТФА как фазового перехода I рода с подавленным ростом зародышей при доминировании процесса нуклеации [23]. В пользу такого подхода свидетельствует выделение теплоты аморфизации Q_a (рис. 1, а), однако в рамках такого предположения трудно объяснить λ -аномалию теплоемкости (рис. 1, с), и, следовательно, указанная модель не может быть использована для объяснения общего механизма ТФА.

В то же время в нашей модели выделение теплоты в процессе ТФА не является обязательным. Легко представить себе ситуацию, когда захват энергии возбужденного состояния на стоки (роль которых играют структурные нарушения) доминирует и имеют место соотношения $Q_c \sim Q_{tr} \gg Q_a$. В этом случае аморфный параметр порядка устанавливается скачком, т.е. с максимально возможной скоростью порядка скорости звука V_{ph} , и ТФА будет иметь черты фазового перехода II рода.

Однако такая картина возможна лишь в случае достаточно однородной по объему образца величины T_a . Если дисперсия этого параметра будет значительной, то ТФА приобретет квазинепрерывный характер, что наблюдалось в работах [8, 24].

2. Основные уравнения модели

Исходя из сделанных предположений, рассмотрим систему уравнений, описывающую изменение концентрации структурообразующих дефектов N :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \omega_0 e^{-\frac{U}{kT}} - N\nu_1 e^{-\frac{U}{kT}} + D_N \frac{\partial^2 N}{\partial r^2}, \quad (2)$$

$$U = \langle U(r) \rangle = U_0 - \left\langle \sum_i \varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle \approx U_0 - n_0 \varphi(\bar{r}), \quad (3)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D_T \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} - \frac{1}{c\rho} \frac{\partial E}{\partial t}, \quad (4)$$

где значение предэкспоненциального множителя ω_0 составляет $\omega_0 \sim a^{-3}/\tau_0$, а характерная частота переходов равна $\nu_1 \sim 1/\tau_0$ ($\tau_0 \sim a/V_{ph} \sim 10^{-13}$ s). Здесь $\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ — потенциал поля деформаций, создаваемый i -м дефектом; $\bar{r} = N^{-1/3}$ — среднее расстояние между центрами; n_0 — координационное число; U_0 — энергия дефекта в отсутствие взаимодействия, c , ρ , D_T — теплоемкость, плотность и коэффициент тепловой диффузии; D_N — коэффициент диффузии дефектов, а $E = \langle UN \rangle \approx U(N)N$ — величина внутренней энергии, запасаемой в структурообразующих дефектах. Как следует из формулы (3), мы предполагаем, что создаваемое дефектами поле деформаций облегчает процесс их рождения (энергия активации U уменьшается вследствие взаимодействия).

Примем, что энергия активации уничтожения дефекта постоянна ($\Delta = \text{const}$) и, как следует из проведенного качественного анализа, может быть оценена величиной энергии активации кристаллизации $\Delta \approx E_{cr}$.

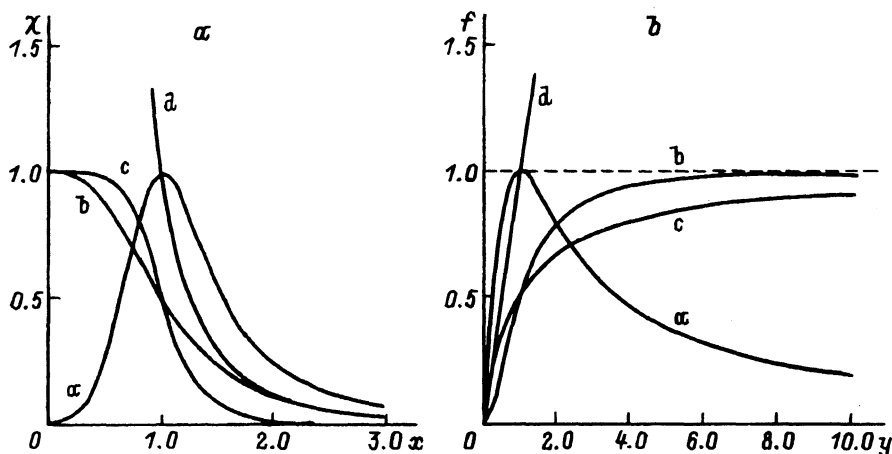


Рис. 2. Модельные потенциалы $\chi(x)$ (а) и соответствующие им функции $f(y)$ (б) для случаев а-д.

Для проведения расчетов в соответствии с системой (2)–(4) необходимо задать функцию $\varphi(r)$. Существующие теоретические результаты дают асимптотику вдали от дефекта вида $\varphi(r) \sim 1/r^\beta$, где $\beta = 6$ или $\beta = 3$ [25]. В то же время нахождение аналитического выражения для $\varphi(r)$ вблизи дефекта встречает существенные трудности даже в кристаллах [25], а применительно к аморфным веществам эта задача практически не исследована. Поэтому мы рассмотрим функцию $\varphi(r)$ общего вида

$$\varphi(r) = \frac{(a_1 r^\alpha + a_2)}{(a_3 + a_4 r^{\alpha+\beta})},$$

которая в пределе $r \rightarrow \infty$ имеет асимптотику $\varphi(r) \sim r^{-\beta}$, а в пределе $r \rightarrow 0$ в зависимости от значений констант или выходит на постоянное значение, или следует асимптотике $\varphi \sim r^\alpha$, или даже имеет сингулярность. Мы рассмотрим частные случаи, соответствующие разному поведению $\varphi(r)$ при $r \rightarrow 0$:

$$\varphi(r) = \varphi_0 \chi(r/r_0), \quad (5)$$

$$\chi(x) = \begin{cases} 2x^3/(1+x^6), & (5a) \\ 1/(1+x^3), & (5b) \\ 1/(1+x^6), & (5c) \\ 1/x^3, & (5d) \end{cases}$$

где φ_0 и r_0 — характерная амплитуда и радиус взаимодействия для поля деформаций.

Тогда энергию активации рождения структурообразующего дефекта можно записать в виде

$$U(N) = U_0 - n_0 \varphi_0 f(y), \quad (6)$$

где $y = Nr_0^3$, $f \equiv \chi(1/N^{1/3}r_0)$. Функции $\chi(x)$ и соответствующие им $f(y)$ для случаев а-d показаны на рис. 2, а, b соответственно.

Уравнения (2)–(6) образуют нелинейную систему, типичную для физики автоволновых процессов [21, 26], для которой характерны решения типа бегущий фронт и бегущий импульс [26]. Распространяющаяся волна соответствует переключению между стационарными состояниями [26], одно из которых — устойчивое и отвечающее максимальной величине N — следует отождествить с аморфной фазой.

Рассмотрим далее стационарный вариант системы (2)–(6) в пространственно однородном случае

$$be^{-\frac{U(y)}{kT(y)}} - ye^{-\frac{\Delta}{kT(y)}} = 0, \quad (7)$$

$$T(y) = T_a + \frac{Q_{tr}}{c\rho} - \frac{yU(y)}{c\rho a^3\beta}. \quad (8)$$

При записи (7) и (8) мы перешли к безразмерной концентрации $y = Nr_0^3$ и ввели обозначение $b = (r_0/a)^3$. Несложно показать, что система (7), (8) в общем случае имеет от одного до трех корней для рассматриваемого класса функций $f(y)$, причем первый корень является устойчивым, второй — неустойчивым, а третий снова оказывается устойчивым.

Пусть y_{\max} — максимальный корень (7), (8), задающий концентрацию структурообразующих дефектов. Естественно предположить, что

$$U(y_{\max})y_{\max}/b = Q_c a^3. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (7) и учитывая, что $L_c = a(b/Y_{\max})^{1/3}$ (см. (1)), получаем для $C_0 = b/Y_{\max} \equiv (L_c/a)^3$ уравнение

$$C_0 = \frac{\Delta + k(T_a + \frac{Q_a}{c\rho}) \ln C_0}{Q_c a^3}. \quad (10)$$

Интересно, что в рамках рассматриваемой модели решение (10) $(L_c/a)^3 = C_0$ не зависит от выбора потенциала взаимодействия и определяется параметрами T_a , Q_a , Q_c , $\Delta \approx E_{cr}$, которые непосредственно находятся из эксперимента по ТФА [8]. Для случая a -CdSb указанные величины приведены в таблице. Используя эти значения, получаем для a -CdSb $C_0 \approx 154$ и, следовательно, $L_c \approx 15 \text{ \AA}$.

Насколько нам известно, для a -CdSb величина L_c не измерялась, а в случае аморфного антимолида галлия, полученного методом ТФА через ФВД, корреляционная длина составляет $\sim 20 \text{ \AA}$ [13]. Таким образом, предложенная модель предсказывает реалистичные значения корреляционной длины для аморфных полупроводников, полученных с помощью высокого давления.

Используя условие $b/y_{\max} = (L_c/a)^3 = C_0$, легко записать уравнение для определения y_{\max} , соответствующего переходу системы в аморфное состояние.

$$f(y_{\max}) = \frac{\delta - a_0}{s}, \quad (11)$$

Экспериментальные значения параметров модели для антимонида кадмия (по работе [8])

$a, \text{Å}$	2.815*	$Q_a, \text{kJ/mol}^{**}$	$1.7(3.06 \cdot 10^{20})$
$c, \text{J/g} \cdot \text{grad}$	0.21	$Q_c, \text{kJ/mol}^{**}$	$4.6(8.29 \cdot 10^{20})$
$\rho, \text{g/cm}^3$	6.76	$Q_a/c\rho, \text{K}$	35
$\Delta, E_{cr}, \text{eV}$	2.69	$Q_a/c\rho, \text{K}$	94
T_a, K	330	C_0	154
$L_c, \text{Å}$	15	a_0	$5.86 \cdot 10^{-2}$

* Значение рассчитано их эффективного объема, приходящегося на один атом в элементарной ячейке.

** В скобках приведена величина теплоты в eV/cm^3 .

где $a_0 = (Q_c a^3 / C_0) - 1 > 0$, $\delta = (U - \Delta) / \Delta$, $s = \varphi_0 n_0 / \Delta$. Если параметры потенциала φ_0 , n_0 , r_0 заданы, то формулы (7)–(11) полностью определяют возможные решения $y_{1,2,3} \leq y_{\max}$. К сожалению, необходимая экспериментальная информация об их значениях отсутствует, поэтому мы можем лишь попытаться оценить возможные значения микроскопических характеристик процесса ТФА, которые соответствуют наблюдаемым значениям макроскопических параметров для $a\text{-CdSb}$ (см. таблицу).

Прежде всего рассмотрим плоскость s – δ и выделим на ней области, отвечающие различным случаям, возникающим при решении (7)–(11). В силу условия $0 \leq f(y) \leq 1$, интересующие нас области находятся внутри сектора, образованного прямыми $\delta = a_0$ и $\delta = s + a_0$. Реальный объект, где наблюдается ТФА, характеризуется фиксированным значением r_0 , поэтому точка, изображающая систему в координатах s – δ , будет находиться на прямой $\delta = f(r_0^3 / a^3 C_0) s + a_0$.

Структура диаграммы s – δ существенно зависит от вида функций $\chi(x)$ и $f(y)$. В случае а возможны решения, отвечающие одному корню или трем корням (рис. 3), причем y_{\max} всегда определяется формулой (11).

В случаях б и с наблюдается сходная структура диаграммы, которая имеет более сложный вид по сравнению со случаем а (рис. 4). Видно, что в этом случае могут быть один, два или три корня, а также возможна ситуация, когда построенное решение некорректно в силу того, что корень, определяемый формулой (11), не является максимальным. Последний случай выделен на рис. 4 черным цветом.

Интересно, что и в случае d диаграмма s – δ сохраняет черты, характерные для случаев б и с (рис. 4), с тем отличием, что область существования двух корней простирается до верхней границы сектора, причем существование трех корней оказывается невозможным. Отметим, что в случае двух корней максимальный корень является неустойчивым, и его нельзя отождествлять с достижением метастабильного аморфного состояния; поэтому такие решения системы (7)–(11) также должны быть исключены из рассмотрения.

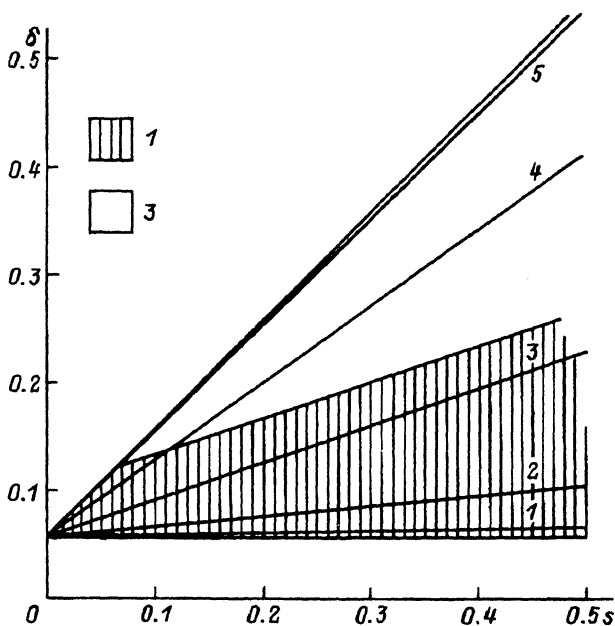


Рис. 3. Диаграмма $S-\delta$ для случая а.

Прямые, выходящие из угла сектора, отвечают постоянным значениям r_0/a . Величина отношения r_0/a обозначена цифрой и соответствующей прямой. Нумерация областей соответствует числу корней.

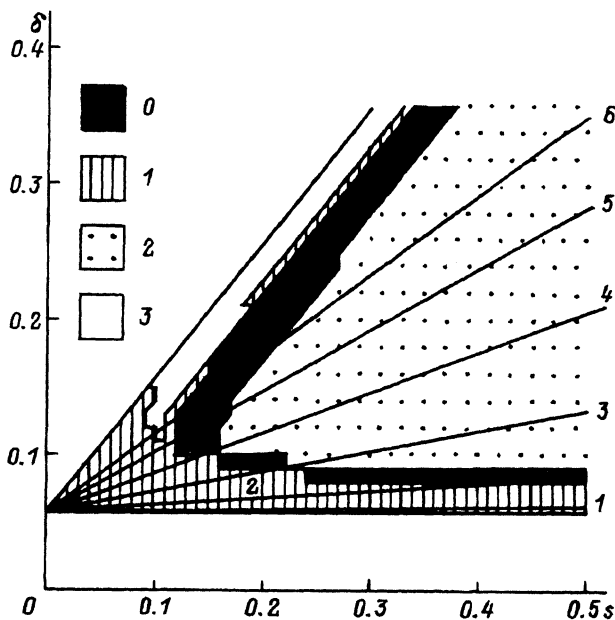


Рис. 4. Диаграмма $S-\delta$ для случаев б и с.

Обозначения те же, что и на рис. 3.

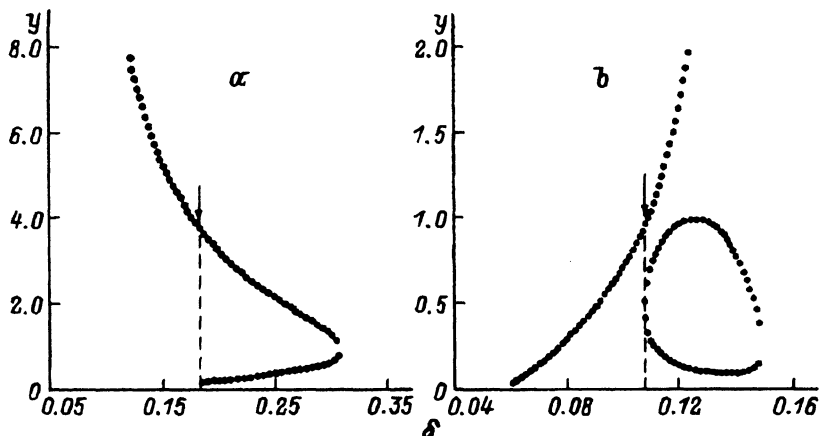


Рис. 5. Бифуркационные диаграммы $y_{1,2,3} = f(\delta)$ в модели ТФА.

a — случай a, $s = 0.25$; b — случай b, $s = 0.098$. Стрелкой обозначена точка смены «мягкого» и «жесткого» режимов.

Примеры бифуркационных диаграмм для случаев a и b показаны на рис. 5.

Необходимо подчеркнуть, что случаи одного и трех корней отвечают различным физическим механизмам ТФА. В случае одного корня концентрация структурообразующих дефектов может увеличиваться от $y(t = 0) = 0$ до $y(t \rightarrow \infty) = Y_{\max}$. В случае трех корней решение y_2 является неустойчивым, поэтому для того, чтобы достичь аморфного состояния ($y_3 = y_{\max}$), необходимо удовлетворить условию $y(t = 0) > y_2$.

Следовательно, в первом случае («мягкий сценарий» ТФА) в исходном образце структурообразующие дефекты могут отсутствовать, и их образование происходит в процессе ТФА при распаде возбужденного состояния, в то время как во втором случае («жесткий сценарий» ТФА) исходный образец уже должен содержать значительное количество дефектов, т.е. ТФА будет иметь порог по степени разупорядочения исходного образца. Для ТФА в условиях высокого давления последнее возможно лишь в том случае, когда структурные элементы ФВД «наследуются» при фазовом переходе ФВД \rightarrow АФ. Поскольку ФВД в рассматриваемом процессе является металлом [8,24], то при жестком сценарии ТФА следует ожидать структурообразующих дефектов «металлического» типа, например в виде областей с нарушенной стехиометрией [13,20] или трехцентровых связей [17].

Полученные данные (рис. 3, 4) показывают, что переход от мягкого сценария к жесткому возможен при изменении величины радиуса взаимодействия r_0 . Видно, что случаю $r_0 \sim a$ отвечает мягкий сценарий, а для случая $r_0 \sim L_c$ возможен как мягкий, так и жесткий вариант ТФА.

Заметим, что в пространственно неоднородном случае $y(t = 0) = y(r)$ жесткий сценарий будет приводить к бистабильности фазового перехода: в зависимости от соотношения между начальным значением $y(r)$ и порогом ТФА y_2 окажется возможным переход ФВД \rightarrow АФ ($y(r) > y_2$) или ФВД \rightarrow ФНД ($y(r) < y_2$). В результате образец в общем случае будет представлять собой смесь аморфной и кристаллической

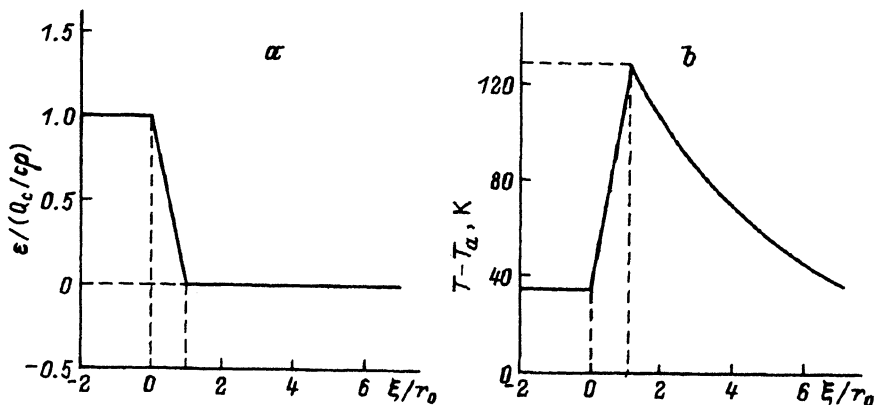


Рис. 6. Кусочно-линейная аппроксимация функции $E = U(N)N$ в пределе $r_0 \ll D_T/V$ (а) и приближенное решение для температурного профиля в режиме автоволны для $Vr_0/D_T = 0.2$ (б).

Прочие параметры соответствуют случаю CdSb (см. таблицу).

фаз. Именно такая ситуация наблюдалась при ТФА антимонида галлия [13].

Рассмотрим в заключение структуру автомодельного решения системы (2)–(4). Для коэффициентов диффузии, очевидно, справедливо соотношение $D_N \ll D_T$, тогда ширина фронта, на которой концентрация изменяется от значения $N = 0$ до $N = N_{\max}$, будет узкой $\sim r_0$ по сравнению с характерным пространственным масштабом для профиля температуры.

Выполним автомодельную замену переменных $\xi = z - Vt$. При условии $r_0 \ll D_T/V$ для получения приближенного значения величину $E = U(N)N$ в правой части уравнения (4) можно заменить кусочно-линейной функцией (рис. 6,а), после чего (4) элементарно интегрируется. Результат интегрирования показан на рис. 6,б, причем для $z > r_0$ имеет место асимптотика $T \sim \exp(-V(\xi - r_0)/D_T)$.

Как и следовало ожидать [26], система (2)–(4) будет иметь автоволновые решения типа бегущий фронт для концентрации $N(z, t)$, а для температуры — решения типа бегущий импульс, максимальная величина которого равна $T = T_a + Q_{tr}/c_p$, что хорошо согласуется с качественными соображениями, изложенными в разделе 1. Более подробное исследование автомодельных решений системы (2)–(4), а также возникающих диссипативных структур будет опубликовано отдельно.

3. Экспериментальная оценка параметров потенциала $\varphi(r)$

Мы видим, что существующие экспериментальные данные по ТФА через ФВД [8] не позволяют однозначно выбрать потенциал $\varphi(r)$. Можно лишь утверждать, что для ТФА необходимо условие $s \sim \delta$, кроме того, процесс ТФА возможен и при не слишком большой амплитуде нелинейной части энергии активации $s = (\varphi_0 n_0 / \Delta) < 1$ (рис. 3,4).

Дополнительная информация о функции $\varphi(r)$ может быть получена из анализа экспериментов типа эксперимента Волкера [6]. Действительно, величина S , измеренная в процессе ионной имплантации,

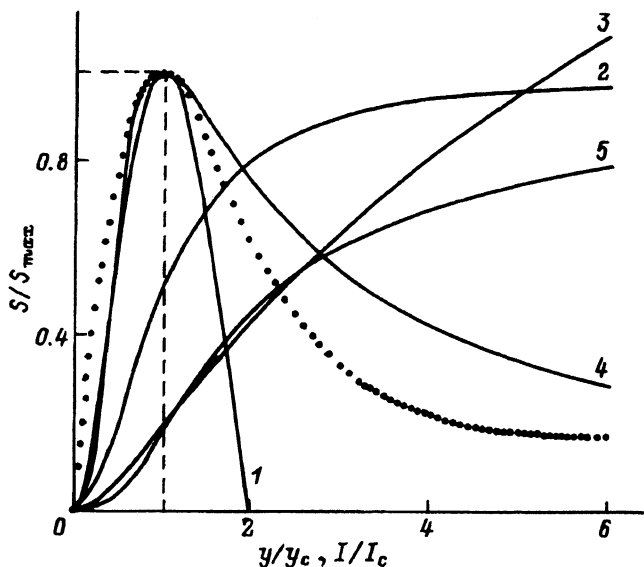


Рис. 7. Моделирование зависимости напряжений в аморфизирующей пленке в модели ТФА.

Точки — эксперимент [6], линии — расчет для различных случаев: 1 — случай а, 3 — случай б, 5 — случай с (экспоненциальный профиль $N(z)$); 2 — случай б, 4 — случай с (ступенчатый профиль $N(z)$).

связана с напряжениями $\sigma(z) = F/\Delta s$ [27] соотношением [6]

$$S = \int_0^h \sigma(z) dz, \quad (12)$$

где h — толщина аморфного слоя, z — координата, направленная перпендикулярно поверхности пленки. Можно предположить, что сила взаимодействия между парой центров может быть оценена соотношением $F = -d\varphi/dr$, а $\Delta s \sim r^2 \sim N^{-2/3}$. Тогда

$$\sigma(N(z)) \sim F(\bar{r})/\bar{r}^2 \sim N^{2/3} F(N). \quad (13)$$

Результат расчета по формулам (12) и (13) зависит как от вида функции $F(N)$, так и от формы концентрационного профиля $N(z)$. Мы рассмотрели два случая: «ступеньки» ($N = \text{const}$ для $z \leq h$, $N = 0$ для $z > h$) и экспоненциальной функции $N(z) = N_0 \exp(-z/h)$.

Для потенциалов $\varphi(r)$ (5a)–(5d) теоретическая зависимость $S(N)$ может иметь максимум; кроме того, величина $S(N)$ может монотонно выходить на стационарное значение при $N \rightarrow \infty$ или даже неограниченно расти. Некоторые из возможных зависимостей в сравнении с экспериментальными данными $S = S(I/I_c)$ [6] показаны на рис. 7. Кривые $S(N)$ представлены в координатах $S = S(y/y_c)$, где y_c — точка максимума (для кривых, где экстремум $S(y)$ отсутствует, принималось значение $y_c = 1$). Такой подход оправдан в приближении, когда концентрация дефектов пропорциональна дозе облучения $N \sim I$.

Из рис. 7 видно, что для вариантов а и с функция $S(y)$ имеет максимум (кривые 1, 4), который с точностью до численного коэффициента порядка единицы дается формулой $S_{\max} \sim \varphi_0 h / r_0^3$. Используя экспериментальные значения $S_{\max} = 175 \text{ N/m}$ и $h = 1.45 \mu\text{m}$ [6], получаем, что в а-Si при ТФА величина φ_0 составляет $\varphi_0 \sim 0.75 \text{ eV}$ для $r_0 = 10 \text{ \AA} \sim L_c$.

Интересно, что в случае с результат существенно зависит от формы профиля (кривые 4, 5 на рис. 7). Для случаев b и d характерен или выход на насыщение, или неограниченный рост $S(N)$ при $N \rightarrow \infty$.

Таким образом некоторые из модельных потенциалов $\varphi(r)$ передают наличие особенности $S(I)$, однако согласие расчетных и экспериментальных данных оставляет желать лучшего. Расхождение может быть связано как с неточным выбором функции $\varphi(r)$, так и с факторами, влияние которых не может быть оценено исходя из данных [6]. Например, предложенная модель не учитывает влияния подложки, остающейся в кристаллическом состоянии, пластического течения, а также возможного нарушения пропорциональности $N \sim I$ при сложной структуре рекомбинационного члена.

4. Обсуждение результатов

Предложенная в настоящей работе модель ТФА описывает известные к настоящему моменту экспериментальные данные и предсказывает реальные значения корреляционной длины на основании наблюдаемых термодинамических параметров. Отметим, что эта модель ТФА легко обобщается на случай, когда АФ стабильна в условиях высокого давления и образуется при переходе ФНД \rightarrow ФВД [8,9].

Легко видеть, что скорость ТФА в общем случае будет иметь неаррениусовскую температурную зависимость, обусловленную как нелинейным характером уравнений (2)–(4), так и существенной неизотермичностью температурного профиля при фазовом превращении.

Нетривиальным является вопрос о том, возможно ли единое описание процессов ТФА и кристаллизации в рамках системы (2)–(4) с одним и тем же набором параметров. Эта проблема может быть решена только экспериментально. Тем не менее представляется весьма вероятным, что в сильнонеравновесных условиях ТФА, когда необходимо учитывать возбуждение не только фоновной, но и электронной подсистемы, будут возникать диффузионные аномалии, обусловленные повышенной затравочной энергией активации U_0 [28]. В такой ситуации для ТФА существенны оба члена в формуле (2), в то время как для кристаллизации величина U_0 в квазиравновесном режиме будет больше и первым членом в (2) можно пренебречь. При этом релаксация метастабильной аморфной фазы будет иметь экспоненциальный характер.

Авторы пользуются случаем выразить свою благодарность В.В.Бражкину за полезное обсуждение некоторых аспектов настоящей работы.

Список литературы

- [1] Schwarz R.B., Johnson W.L. // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. P. 415-418.
- [2] Seyffert M., Siber A., Ziemann P. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 67. P. 3792-3795.
- [3] Koch C.C., Cavin O.B., McKamey C.G., Scarbrough J.O. // Appl. Phys. Lett. 1983. V. 43. P. 1017-1019.
- [4] Sherif El-Eskandarary M., Aoki K., Suzuki K. // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. P. 2924-2930.
- [5] Shen T.D., Wang K.Y., Quan M.X., Wang J.T. // J. Appl. Phys. 1992. V. 71. P. 1967-1971.
- [6] Volkert C.A. // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. P. 3521-3527.
- [7] Fecht H.J., Fu Z., Johnson W.L. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 1753-1756.
- [8] Ponyatovsky E.G., Barkalov O.I. // Mat. Sci. Rep. 1992. V. 8. P. 147-191.
- [9] Mishima O., Calvert L.D., Whalley E. // Nature. 1984. V. 310. P. 393-395.
- [10] Sethna J.P., Shore J.D., Huang M. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. P. 4943-4959.
- [11] Massobrio C., Pontikis V. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 2484-2487.
- [12] Demishiv S.V., Kosichkin Yu.V., Lyapin A.G., Sluchanko N.E., Aleksandrova M.M., Larchev V.I., Popova S.V., Skrotskaya G.G. // J. Non-Cryst. Sol. 1987. V. 97-98. P. 1459-1462.
- [13] Демишев С.В., Косичкин Ю.В., Лунц Д.Г., Ляпин А.Г., Случанко Н.Е., Шарабеев М.С. // ЖЭТФ. 1991. Т. 100. С. 707-724.
- [14] Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Попова С.В., Волошин Р.Н. // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. С. 156-159.
- [15] Elliott S.R. // Nature. 1991. V. 354. P. 445-452.
- [16] Pirogov F.V., Demishev S.V. // Latv. J. Phys. Tech. Sci. 1992. N 3. P. 31-37.
- [17] Дембовский С.А., Чечеткина Е.А. // Стеклообразование. М.: Наука, 1990. 279 с.
- [18] Уэйр Д., Торп М. // Вычислительные методы в теории твердого тела. М.: Мир, 1975. С. 299.
- [19] Sinke W.C., Roorda S. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 99. P. 222-228.
- [20] Udron D., Theye M.-L., Raoux D., Flank A.-M., Lagarde P., Gaspard J.-P. // J. Non-Cryst. Sol. 1991. V. 137-138. P. 131-134.
- [21] Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. // Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
- [22] Шкловский В.А., Кузьменко В.М. // УФН. 1989. Т. 157. С. 311-338.
- [23] Brazhkin V.V., Voloshin R.N., Popova S.V. // J. Non-Cryst. Sol. 1991. V. 136. P. 241-248.
- [24] Теплинский В.М., Гантмахер В.Ф., Баркалов О.И. // ЖЭТФ. 1992. Т. 101. С. 1698-1710.
- [25] Моделирование на ЭВМ дефектов в металлах. // Под ред. Ю.А.Осипяна. Л.: Наука, 1990. С. 188.
- [26] Васильев В.А., Романовский Ю.М., Яхно В.Г. // Автоволновые процессы. М.: Наука, 1987. С. 82.
- [27] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Теория упругости. М.: Наука, 1965. С. 14.
- [28] Джафаров Т.Д. // Радиационно-стимулированная диффузия в полупроводниках. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 183.