

УДК 539.23
© 1992

О ВЛИЯНИИ ТЕПЛОТВОДА НА КИНЕТИКУ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

В. В. Ионов

Рассмотрено влияние скорости теплоотвода на кинетику фазовых переходов (ФП). Экспериментально и теоретически показана возможность немонотонного изменения скорости ФП в некоторой области соотношений скоростей тепловыделения и теплоотвода. Для проведения расчетов на персональной ЭВМ предложена модель, рассматривающая размерную статистику зародышей. Она включает в себя статистику докритических размеров и ее изменение во времени. Приведены экспериментальные и рассчитанные зависимости объемной доли одной из фаз от времени при различных условиях.

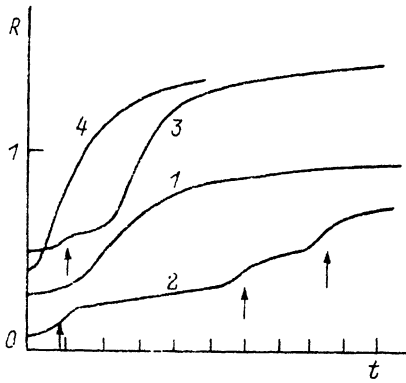
Исследования кинетики и термодинамики фазового перехода (ФП) чаще проводят в режимах, когда выделяемая при этом энергия достаточно быстро удаляется из образца и температура в его объеме пренебрежимо мало отличается от температуры термостата. При этом результаты анализируются с использованием формулы Аррениуса. В иных случаях температура в объеме вещества может существенно отличаться от температуры термостата, что наглядно проявляется в процессе «взрывной» кристаллизации. В настоящей работе представлена попытка рассмотреть влияние скорости теплоотвода на кинетику ФП. Понимание этого особенно важно в случаях практического использования быстропотекающих ФП в пленочных системах (например, при локальном нагреве лазерным излучением большой плотности), где величина теплоотвода может легко изменяться в широких пределах.

Для исследований использовались пленки сплава Te_8SbSe . Выбор обусловлен возможностью наблюдать ФП из аморфного состояния в кристаллическое при достаточно низких температурах, достаточно большой теплотой кристаллизации и малой теплопроводности сплава. Пленки толщиной 700—900 Å изготавливались методом вакуумного напыления на стеклянную подложку и имели аморфную структуру, т. е. находились в метастабильном состоянии высокотемпературной фазы. Экспериментальные результаты получены путем регистрации коэффициента отражения лазерного излучения длиной волны $\lambda = 830$ мкм от локального участка поверхности пленки в процессе воздействия излучения или прогрева образца в термостате. Излучение лазера, пройдя через объектив, фокусировалось на поверхности образца. Диаметр фокуса составлял 2 мкм. Отраженная его часть направлялась на фотоприемник, сигнал которого регистрировался осциллографом или самописцем. При нагреве облучаемого участка происходит кристаллизация путем релаксации метастабильной фазы. Так как величина зародышей (< 100 Å) значительно меньше λ , то можно считать, что изменение доли объема одной из фаз равно изменению относительного коэффициента отражения $R = (R_0 - R_2)/(R_1 - R_2)$. Здесь R_0 , R_1 и R_2 — коэффициенты отражения от пленки в состояниях текущем, исходной и зарождающейся фаз соответственно.

На рис. 1 приведены примеры осциллограмм изменения R от времени t при релаксации метастабильной фазы в процессе воздействия излучения различной мощности. Кривая 1 получена на самописце при прогреве образцов в термостате.

Рис. 1. Зависимости $R(t)$ при $T = 331$ К (1) и $J = 0.5$ (2), 2 (3) и 2.2 мВт (4).

Масштаб по оси времени соответственно 50 с и 100, 2, 2 мс. Кривые 1, 2 и 4 смещены вверх, кривая 1 смещена на 1 деление влево.



Кривые 2, 3 и 4 немонотонны, с положим участком, на котором могут наблюдаться моменты (показаны стрелками) быстрого изменения R на различную величину в зависимости от типа образца. В случаях прогрева всего образца в термостате величина R измерялась при столь малой $J = 10^{-10}$ мВт/мкм², что его воздействием можно пренебречь по сравнению с воздействием температуры термостата. Время прогрева образца до температуры термостата не превышало 30 с.

Исследование кинетики процесса проводилось на основе уравнения Аврами—Джонсона—Мела—Ерофеева [1]

$$p = 1 - \exp(-zt^S), \quad (1)$$

где p — доля объема в новой фазе; z — кинетическая постоянная, отражающая скорость процесса; S — постоянная, отражающая скорость зародышеобразования.

На рис. 2 построены зависимости $W = \ln(z(t))$ и $S(t)$ для кривых 2 и 3 рис. 1. Видно, что при данных скоростях ФП эти величины изменяются немонотонно. Отмеченные немонотонности изменения свидетельствуют о колебательном характере процесса. Этот факт может быть объяснен неустойчивостью процесса [2]. Рассмотрим взаимозависимость температуры (T) и удельной скорости ФП (v). Скорость тепловыделения

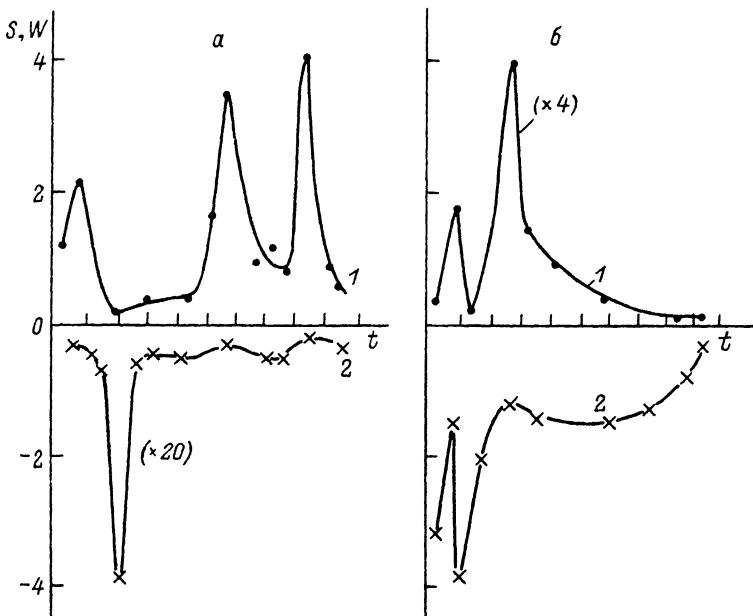


Рис. 2. Зависимости $S(t)$ (1) и $W = \ln(z(t))$ при $J = 0.5$ (a) и 2 мВт (б).

Масштабы по времени соответствуют масштабам кривых 2 и 3 на рис. 1.

$$Q(t, T, v) = qp'_i = qv, \quad (2)$$

где q — удельная энергия ФП.

Вместе с тем изменение температуры, при которой идет процесс, может быть представлено зависимостью

$$T'_i(t, T, v) = [QK_x - D(T - T_0)]/C = (qvK_x - D\Delta T)/C, \quad (3)$$

где D — коэффициент утечки тепла, C — теплоемкость и T_0 — температура «термостата», K_x — коэффициент локализации выделяемого тепла в области границ фаз. Взаимозависимость, выраженная уравнениями (2) и (3), свидетельствует о саморегуляции в системе и возможности в ней колебательного изменения T и v .

Согласно теории устойчивости, критерием поведения системы является в этом случае параметр

$$\lambda_{1,2} = X \pm \sqrt{X^2 + d}.$$

Здесь

$$X = (u'_v - D/C)/2, \quad d = (qK_x u'_v + Du'_v)/C, \quad u = v'_i.$$

Условием возникновения колебаний в этом случае будет $d < -X^2$, а условием их затухания $X < 0$. Если для грубой оценки соотношений теплофизических характеристик пленочной системы, обеспечивающих эти условия, за критерий скорости ФП принять скорость движения границы раздела фаз, согласно [1], то можно приближенно представить

$$v'_i = (G_a + G_s - q) T'_i v / kT^2 = GT'_i v / kT^2, \quad (4)$$

где G_s — удельная поверхностная энергия роста зародыша, G_a — удельная энергия активации диффузии атомов, k — постоянная Больцмана. Тогда, учитывая (3) и (4),

$$X = (G [qK_x v - D\Delta T] / kT^2 - D) / 2C,$$

$$d = G [DqK_x v (3 - 2T_0/T) - D^2\Delta T - 2(qK_x v)^2/T] / (kT^2 C^2).$$

При достаточно малом D справедливо соотношение $G\Delta T/kT \gg 1$. В этом случае можно получить условие возникновения колебаний в виде

$$D/v > 0.8qK_x / \Delta T. \quad (5)$$

При достаточно большом D , когда $G\Delta T/kT \ll 1$, можно получить второе условие

$$D/v < 4qK_x \sqrt{2G/kT^3} (1 + G\Delta T/kT^3). \quad (6)$$

Проделанная грубая оценка показывает, что колебания возникают при определенных соотношениях D и v .

Для уточнения и подтверждения сделанных заключений предпринята попытка моделирования рассматриваемых процессов с помощью персональной ЭВМ. Используемая модель ФП [1] включает в себя два основных процесса: флуктуационное образование зародышей и их рост. Она согласуется с основными термодинамическими закономерностями, наблюдаемыми экспериментально; объясняет, например, зависимость скорости процесса от температуры, химического потенциала и поверхностной энергии зародыша. Однако модель учитывает вклад только стабильных зародышей, что допустимо при достаточно медленном изме-

нении температуры и быстром росте зародышей. В случаях импульсного нагрева локальных участков при термооптической записи информации степень фазовых изменений может в значительной мере определяться переохлажденными нестабильными зародышами. Особенно заметным их вклад должен быть при температурах, близких к температуре ФП (T_n), когда минимальный радиус r стабильных зародышей резко увеличивается, а скорость их роста уменьшается. Сам принцип флуктуационного образования стабильных зародышей, видимо, нельзя считать корректным по следующим причинам.

Скорость образования зародышей определяется формулой [1]

$$V_z = fA \exp(-(G_a + G_z)/kT),$$

где f — частотный коэффициент, G_z — энергия активации, A — предэкспоненциальный множитель. Величина f соответствует частоте локальной флуктуации энергии, равной $G_a + G_z$, в объеме с радиусом r . Для этого необходимо совпадение по фазе в этом объеме числа фононов из спектра длин волн от нуля до $4r$, суммарная энергия которых будет не меньше величины $G_a + G_z$. Известно, что с увеличением длины волны энергия и число фононов в веществе уменьшаются [3]. Отсюда следует, что вероятность флуктуационного образования быстро уменьшается с увеличением размера зародыша и становится пренебрежимой по сравнению с образованием его путем поэтапного увеличения числа атомов в нем. Поэтому, видимо, целесообразно рассматривать образование и рост зародышей как единый процесс последовательного увеличения числа атомов в них, т. е. как поток по размерам [4].

Проведенное моделирование основано на следующих положениях. Если

$$E = f \exp(-G_a/kT), \quad E_z = \exp(-(G_s - G_m)/kT),$$

G_s — изменение поверхностной энергии частицы при изменении числа молекул в ней на одну, $G_m = q(T_n - T)/T_n$ — изменение химического потенциала молекулы при переходе ее в новую фазу, $Z(i)$ — число частиц новой фазы в единице объема, содержащих i молекул, то

$$Z'_i(i) = E \{ [Z(i+1) - Z(i)] - [Z(i) - Z(i-1)] E_z \}.$$

Скорость изменения средней по объему температуры равна

$$T'_{j_i} = [J + Q - D_j(T_j - T_0)]/C,$$

где J — поглощаемая мощность излучения лазера, D_j — коэффициент средней по объему утечки тепла. Скорость изменения температуры в области границ фаз равна

$$T'_i = [QK_x - D(T - T_0)]/C.$$

Доля объема в новой фазе определялась по формуле (в соответствии с [5])

$$p = 1 - \exp\left(-M \sum_2^{\infty} iZ(i)\right),$$

где M — удельный объем, занимаемый одной молекулой.

Кроме отмеченных выше параметров, модель предусматривала наличие в пленке определенного относительного количества центров зародышеобразования. На рис. 3 приведены рассчитанные кривые $T(t)$ и $p(t)$ для различных значений D и $J = 2$ мВт. Значения $C = 5.69 + 1.5T$ кал/моль · град, $f = 4.5 \cdot 10^{13}$ с⁻¹ взяты из опубликованных данных для Те, плотность — 5.6 г/см³. Другие параметры

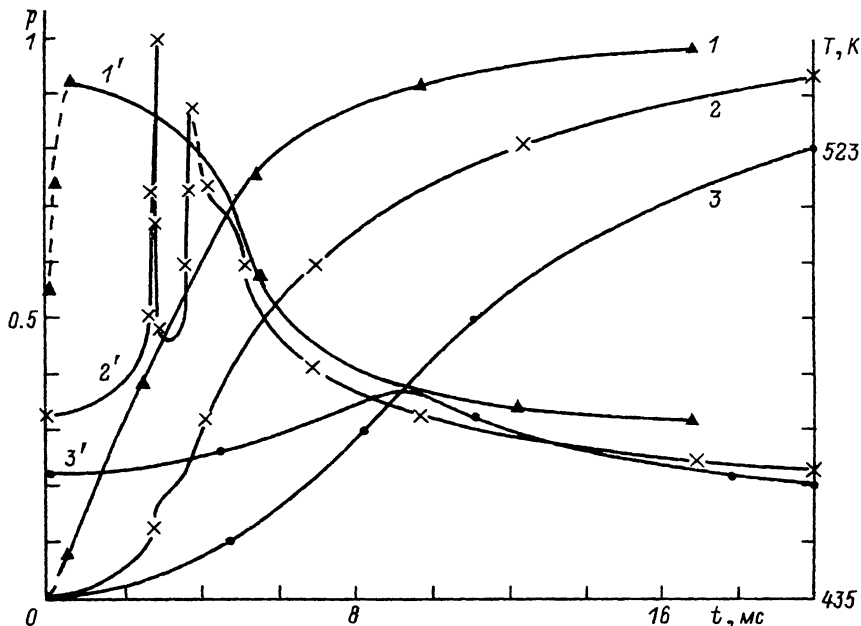


Рис. 3. Рассчитанные зависимости $p(t)$ (1—3) и $T(t)$ (1'—3') для $J=2$ мВт и $D=0.179$ (1, 1'), 0.191 (2, 2') и 0.198 мВт/К (3, 3').

подобраны таким образом, чтобы кривые максимально соответствовали экспериментально полученным результатам для исследованных пленок. Результаты моделирования подтвердили выводы, сделанные выше на основании грубой оценки, и показали, что неустойчивость возникает при определенных отношениях D/v и с ростом скорости или теплоты ФП увеличивается скорость затухания колебательного процесса. Это согласуется с экспериментальным фактом уменьшения числа и амплитуды участков, отмеченных стрелками на рис. 1, с увеличением скорости процесса.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты позволяют сделать следующие выводы. Условия теплоотвода сильно влияют на характер кинетики ФП. При определенных соотношениях скоростей тепловыделения и теплоотвода создаются условия для колебательного изменения температуры пленки и скорости ФП. Наблюдаемое соответствие кинетики рассчитанного по принятой модели процесса с экспериментальными результатами свидетельствует о правомерности принятых физических и математических допущений.

Список литературы

- [1] Физическое металловедение / Под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1968. В. 2. 490 с.
- [2] Паташинский А. З., Чертов М. В. // Препринт 89-117. ИЯФ СО АН СССР, 1989.
- [3] Рейсленд Дж. Физика фононов. М.: Мир, 1975. 365 с.
- [4] Лифшиц Г. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука, 1979. 527 с.
- [5] Колмогоров А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. мат. 1937. № 3. С. 355—360.