

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУР

На правах рукописи
УДК 548.5.01; 538.91-405;
537.311.31; 538.945

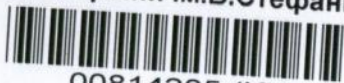
КУЗЬМЕНКО Валерий Михайлович

МОНОАТОМНЫЕ АМОРФНЫЕ МЕТАЛЛЫ: ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС,
ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ И ЛАВИННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

01.04.07 - Физика твердого тела

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Харьков - 1993



Работа выполнена в Харьковском физико-техническом институте

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Бакай А.С.,
доктор физико-математических наук,
профессор Гладких Н.Т.,
академик АН Украины, доктор физико-
математических наук, профессор
Дмитренко И.М.

Ведущая организация: Харьковский политехнический институт

Защита состоится " 01 " июня 1993 г. в 15-00
часов на заседании специализированного ученого совета
Д.016.27.01 при Физико-техническом институте низких температур
АН Украины в помещении института по адресу: Украина, 310164,
Харьков, проспект Ленина, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФТИНТ АН Украины.

Автореферат разослан " 21 " апреля 1993 г.

Ученый секретарь специализированного
ученого совета
кандидат физико-математических наук

Е.Н.Хацько

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Пятидесятые годы XX века ознаменовались возникновением нового раздела физики твердого тела – физики аморфных металлов. После того, как были разработаны методы получения аморфных металлических сплавов (АМС), базирующиеся на закалке расплава (со скоростью охлаждения до $10^9 - 10^{10}$ К/с), их изучением интенсивно занялись в крупнейших физических лабораториях мира.

Актуальность исследования электронных свойств аморфных веществ обусловлена отсутствием в них трансляционной симметрии, свойственной кристаллам. Зачастую аморфные вещества проявляют неожиданные и крайне интересные свойства, исчезающие в процессе их кристаллизации. Можно упомянуть, например, сверхпроводимость аморфных пленок Bi, Ge или аморфных сплавов Sb-Au, Sb-Cu, Ge-Au, Ge-Cu и др. Велико не только фундаментальное значение изучения твердых аморфных веществ – выдающиеся магнитные, антикоррозионные и прочностные свойства АМС обуславливают всё возрастающее их применение в современной технике, например, в виде плёнок они находят широкое применение в микроэлектронике.

Однако аморфные вещества метастабильны и необратимо переходят в кристаллическое состояние при изменении внешних условий, например, при нагреве до определенной температуры. В этой связи актуально и очень важно изучение устойчивости АМС по отношению к кристаллизации. В аморфных веществах при одинаковых значениях управляющих параметров (например, исходной температуры плёнки или её толщины) могут существовать не только медленные, практически изотермические режимы кристаллизации, но и быстрые (лавинообразные), практически адиабатические режимы. Последние представляют собой фактически новый вид фазовых переходов I-го рода в твердом состоянии вещества, и уже это оправдывает фундаментальную необходимость их изучения. К началу настоящих исследований было известно только несколько моноатомных аморфных веществ (Sb, Ge), в которых была реализована лавинная (взрывная) кристаллизация (ЛК) /1,2/. Моноатомные аморфные вещества – уникальные объекты для упомянутых выше исследований, поскольку, в отличие от АМС, здесь нет необходимости учитывать влияние атомов другого сорта, что существенно облегчает построение теории

аморфного состояния и способствует повышению уровня понимания природы происходящих в нём физических явлений.

Целью настоящей работы являлось:

1. Экспериментальное исследование явлений электропереноса (главным образом, электропроводности и сверхпроводимости) в аморфных плёнках монокристаллических металлов.

2. Изучение стабильности аморфных металлических плёнок по отношению к изотермической и лавинной кристаллизации.

3. Определение кинетических и термодинамических параметров, характеризующих обе разновидности фазового перехода из аморфного в кристаллическое состояние ($\alpha \rightarrow \kappa$ - перехода).

4. Сравнение этих параметров с предсказаниями квазистационарной теории термической стабильности аморфных веществ.

Объекты исследования: аморфные (и закристаллизованные) плёнки Be , Ga , Bi , V , Fe , Yb , Sb , полученные конденсацией паров этих металлов в сверхвысоком вакууме на охлаждаемые жидким гелием подложки. Заметим, что аморфная сурьма - не металл, а типичный полупроводник. Тем не менее, она включена в рассмотрение, поскольку в ней (как и в аморфных металлах) реализуется ЛК при низких температурах.

Научная новизна диссертации определяется результатами, полученными впервые и имеющими приоритетный характер:

1. Получена аморфная модификация редкоземельного металла-иттербия.

2. Изучены и объяснены в свете современных представлений температурные зависимости проводимости аморфных плёнок Yb , V , Fe , Bi , Ga , Be .

3. Предложен новый механизм появления минимума электросопротивления в искаженных металлических плёнках, полученных низкотемпературной конденсацией.

4. Исследована сверхпроводимость аморфного ванадия и объяснены её особенности.

5. Стабилизирована (в плёнках толщиной до 130 нм) гомогенная аморфная модификация Be и изучены её свойства в нормальном и сверхпроводящем состоянии.

6. Проведено последовательное описание кинетики изотермической кристаллизации аморфных плёнок Bi , Yb и V в терминах классической теории зародышеобразования и роста.

7. Реализована при температурах жидкого гелия и изучена лавинная кристаллизация (ЛК) монокристаллических аморфных металлов, определены основные характеризующие её параметры, показано удовлетворительное согласие экспериментальных результатов с теорией ЛК.

Практическая ценность работы заключается прежде всего в установлении адекватности экспериментальных результатов по ЛК аморфных металлов существующей теории. Это позволяет использовать теорию для прогнозирования условий реализации ЛК в аморфных металлических сплавах, применяемых на практике. Таким образом, появляется возможность определения допустимых для использования этих сплавов внешних условий. Необходимо учитывать, например, тот факт, что возникновение ЛК может происходить при температурах, существенно более низких (до сотен градусов), чем температура кристаллизации в процессе "печного" отжига.

Как показано в настоящей работе на примере плёнок висмута, ЛК может приводить к формированию структуры, отличной от образующейся в процессе медленной кристаллизации при отогреве. Уже в настоящее время путём ЛК получены монокристаллические слои кремния /3/, которые можно использовать в качестве подложек для GaAs - солнечных батарей.

Исследование общих закономерностей изотермической кристаллизации аморфных металлов полезно для разработки оптимальных условий получения из аморфных лент (изготовленных путем закалки расплава) практически ценных сверхпроводников, как обычных, типа AlB (например, Nb₃Ge), так и высокотемпературных. Это открывает, в частности, возможности намотки соленоидов из таких лент.

Полученные результаты о влиянии структурного беспорядка на проводимость и сверхпроводимость металлических плёнок имеют общее фундаментальное значение и могут быть использованы при разработке плёночных компонентов электронных (особенно криоэлектронных) устройств. Так, аморфные плёнки бериллия, стабилизированные подходящей примесью до комнатной температуры, целесообразно использовать в качестве элементов памяти на вихрях Абрикосова /4/.

Основные положения, выносимые на защиту:

I. Особенности явлений электропереноса в разупорядоченных металлических плёнках:

а) исследование природы высоких значений удельного электросопротивления и отрицательных температурных коэффициентов сопротивления в аморфных плёнках Be, Bi, Fe, V, Yb;

б) новый механизм возникновения минимума электросопротивления в плёнках Cu, Lu, Tm, Fe, полученных низкотемпературной конденсацией;

в) сверхпроводимость аморфных плёнок V и Be, изменение электронных параметров этих плёнок в процессе кристаллизации, двухслойная модель чистых низкотемпературных конденсатов бериллия.

2. Проявление тепловой бистабильности (в отношении кристаллизации) аморфных плёнок моноатомных металлов:

а) кинетика изотермической кристаллизации;

б) условия реализации и определение основных параметров лавинной кристаллизации;

в) влияние внутренних и внешних условий (температуры, температуропроводности плёнки и подложки, толщины плёнки, кристаллических включений, примесей) на процесс ЛК;

г) кинетика и механизмы кристаллизации наклонно осажденных аморфных плёнок Yb и Bi;

д) обоснование адекватности экспериментальных результатов теоретическим представлениям.

Личный вклад автора. Диссертация представляет собой итог более чем двадцатилетней работы автора в области физики аморфных металлов. Приведенные в диссертации результаты получены автором совместно с коллективом сотрудников. Однако постановка научных задач, разработка методических аспектов проведения экспериментов осуществлялась непосредственно автором диссертации. Важная роль принадлежит ему также в теоретической обработке и трактовке большинства полученных результатов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на следующих конференциях и совещаниях:

Советско-японская конференция по физике низких температур, Новосибирск, 1969 г.; Всесоюзные совещания по физике низких температур: Тбилиси, 1968 г.; Ленинград, 1970 г.; Донецк, 1972, 1990 гг.; Минск, 1976 г.; Черногоровка, 1978 г.; Таллинн, 1984 г.; II семинар по аморфному магнетизму, Красноярск, 1980 г.;

Всесоюзный научный семинар "Аморфные металлы и сплавы", Старый Караван, 1981 г.; II научный семинар "Аморфные металлы и сплавы", Донецк, 1982 г.; II Всесоюзное совещание по физике аморфных металлов, Протвино, 1984 г.; Всесоюзное совещание "Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации", Свердловск, 1985 г.; 3-я Всесоюзная научная конференция "Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов", Москва, 1988 г.; 7 Всесоюзная конференция по росту кристаллов, Москва, 1988 г.; II Всесоюзное совещание "Метастабильные фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации", Свердловск, 1989 г.; 5-я Всесоюзная конференция "Аморфные прецизионные сплавы: технология, свойства, применение", Ростов Великий, 1991 г.

Публикации. Основное содержание работы изложено в 31 статье (см. перечень в конце автореферата). Кроме того, результаты работы отражены в опубликованных материалах вышеуказанных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Объем диссертации составляет 245 стр., включая 77 рисунков, 13 таблиц и список литературы из 218 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности, научной и практической ценности работы, указана её цель, приведены основные положения, выносимые на защиту, и краткое изложение диссертации по главам.

В главе I описана экспериментальная техника и методика получения аморфных плёнок монокристаллических металлов в сверхвысоком вакууме (давление в рабочей ампуле перед началом конденсации плёнки составляло оценочно $\sim 10^{-10}$ Па). Приводятся аргументы в пользу высокой чистоты изученных плёнок. Представлены параметры, характеризующие их стабильность относительно кристаллизации: значения критической толщины ($d_{кр}$) и температуры перехода из аморфного в кристаллическое состояние при отогреве ($T_{a \rightarrow k}$). В общем случае под критической толщиной подразуме-

вается толщина плёнок, при достижении которой в процессе конденсации нарушается их гомогенность за счет появления кристаллов стабильной (или кристаллической метастабильной) фазы. Важнейшим частным случаем критической толщины $d_{кр}$ является параметр d_3^- . Он характеризует толщину, при которой в конденсируемых аморфных плёнках некоторых металлов спонтанно возникает самоподдерживающаяся (Yb, Bi, V) или затухающая (Ga, Fe, Sb) ЛК. Для аморфных плёнок исследованных металлов значения $T_{a \rightarrow k}$ и d_3^- представлены в табл. I.

Таблица I.

Параметры, характеризующие стабильность аморфных металлических плёнок, сконденсированных на стекло

Металл	$T_{a \rightarrow k}$, К	d_3^- , нм	Примечание
Ga	15-20	~ 200	В скобках представлены данные для плёнок железа, содержащих ~1 ат % водорода, введённого в образцы для стабилизации аморфной фазы
Bi	13-15	30-60	
V	35-40	25-40	
Fe	24-30 (30-36)	5-8 (до 16)	
Yb	13-14	50-100	
Sb	~ 250	160-240	

В разд. I.6 приводится анализ литературных данных о структуре аморфных плёнок моноатомных металлов, определённой методом построения функций радиального распределения. Этот анализ показывает, что структура таких плёнок, как правило, подобна структуре соответствующих расплавов и адекватно описывается моделью случайной плотной упаковки твёрдых сфер. Анализируется связь между структурой и электронными свойствами исследованных плёнок: удельным электросопротивлением (ρ), температурой перехода в сверхпроводящее состояние (T_K), коэффициентом Холла (R_x). На основании этого анализа обоснован метод исследования фазового состояния изученных плёнок по их электронным свойствам, использованный в настоящей работе. Отмечается, что, как правило, толщина (d) исследованных плёнок превышала 15-20 нм. Это значения, при которых экспериментальные зависимости $T_{a \rightarrow k}(d)$, $\rho(d)$, $T_K(d)$, $\Delta T_K(d)$, $R_x(d)$ и др. достигают насыщения. Поэтому большинство параметров, определённых в настоящей работе для

плёночных образцов, с разумной достоверностью можно отнести к соответствующим гипотетическим "массивным" аморфным металлам.

В главе 2 рассматриваются явления электропереноса в исследованных аморфных металлах. Изложены некоторые аспекты теорий электропроводности аморфных^{х)} и жидких проводников. Отмечается, что теория Займана /5/, в основе которой лежит формализм Больцмана, хотя и продвинула существенно понимание процесса электропроводности в аморфных и жидких металлах, недостаточна для описания систем с сильным рассеянием (когда $\rho > 150 \text{ мкОм.см}$). Проанализирован один из подходов к трактовке явлений электропереноса в аморфных веществах с высоким удельным электросопротивлением, предложенный Кавехом и Моттом /6/. Этот подход базируется на формализме Кубо-Гринвуда и учитывает эффекты многократного рассеяния. Высокие значения ρ аморфных плёнок Yb, Bi, Fe, V, Be ($120\text{--}250 \text{ мкОм.см}$) близки (с учётом температурных коэффициентов сопротивления (ТКС)) к значениям ρ для соответствующих расплавов, что свидетельствует в пользу реалистичности заключения о подобножидкостной структуре аморфных металлов, сделанного в гл. I. Такие значения ρ обусловлены, в основном, малой (близкой к межатомным расстояниям) средней длиной свободного пробега электронов (l). Согласно сделанным оценкам, значения $K_F l$ (где K_F - численное значение волнового вектора на поверхности Ферми) для этих металлов составляют от $\sim 2,5$ (для Be) до ~ 9 (для Vb). В случае аморфного галлия $\rho \approx 26 \text{ мкОм.см}$, а $K_F l \approx 28$. ТКС для V, Be, Bi (при $\sim 2T_K < T < T_{a \rightarrow k}$) и Fe (при $T < T_{a \rightarrow k}$) отрицателен, для Yb (при $T > 4,2 \text{ К}$) - близок к нулю, для Ga - положителен. Найдено, что для аморфных сверхпроводников (Bi, Be, V) проводимость (σ) меняется линейно с температурой в интервале ниже $T_{a \rightarrow k}$ и выше области влияния на σ сверхпроводящих флуктуаций ($\sim 2 T_K$). Такая же зависимость характерна и для аморфных плёнок Fe при $T_{a \rightarrow k} > T > 13 \text{ К}$. Показано, что наблюдаемые зависимости $\sigma(T)$ обусловлены эффектом слабой локализации /6/. Оценённые с помощью этих зависимостей значения "неупругой" длины свободного пробега электронов для указанных металлов находятся в интервале (1-7) $\cdot 10^{-4} \text{ Т}^{-2} \text{ м}$. Проводимость аморфных плёнок Yb (при $T < 4,2 \text{ К}$) и

^{х)} Термин "аморфный" мы условно относим только к твёрдым разупорядоченным (некристаллическим) веществам.

Fe (при $T < 10$ K) линейно зависит от $T^{1/2}$, как и предсказывает теория /6/ для трехмерных образцов, когда доминирует электрон-электронное взаимодействие.

На примере частично закристаллизованных плёнок V в разд. 2.1 показано, что конкуренция отрицательного ТКС аморфной фазы и положительного ТКС кристаллической фазы приводит к появлению минимума сопротивления на кривых $\rho(T)$. Минимум электросопротивления, найденный для плёнок Cu, Tm, Lu и толстых ($d > d_3$) плёнок Fe, сконденсированных на охлаждаемые жидким гелием подложки, может быть объяснён частичной аморфизацией образцов. Таким образом, предложен и экспериментально обоснован новый простой механизм возникновения минимума электросопротивления для разупорядоченных металлов и сплавов.

В разд. 2.4 приводятся весьма существенные результаты, касающиеся сверхпроводимости аморфных модификаций V и Be. В частности, сверхпроводящие свойства аморфного V изучены впервые. Найдено, что температура сверхпроводимости "массивного" чистого аморфного ванадия (T_K^M), полученная экстраполяцией на $d = \infty$ линейной зависимости $T_K(d^{-1})$, существенно ниже, чем кристаллического и составляет $\sim 3,4$ K. Как показывают численные оценки, аморфный ванадий характеризуется примерно в 2,5 раза более низкой плотностью состояний на поверхности Ферми, чем его стабильная кристаллическая фаза. Это и обуславливает более низкое значение T_K^M аморфного V по сравнению с кристаллическим. Верхнее критическое магнитное поле чистого аморфного ванадия (при $T \rightarrow 0$ K) определяется выражением $B_{K0} \propto 1,2 T_K^M$, что соответствует, согласно теории Горькова, средней длине свободного пробега электронов, сравнимой с межатомными расстояниями. Оценка параметра электрон-фононного взаимодействия (λ) с помощью формулы Мак-Миллана /7/ даёт для аморфного V значение $\sim 0,6$, т.е. аморфный ванадий - сверхпроводник со слабой связью.

Осаждением паров бериллия в остаточной атмосфере водорода (при давлении $\sim 4,7 \cdot 10^{-5}$ Па) на охлаждаемую жидким гелием подложку получены низкотемпературные конденсаты бериллия, содержащие ≤ 1 ат % водорода (НТК Be-H) толщиной до 130 нм. Для НТК Be-H толщиной более 25 нм $T_K \sim 10$ K ($\Delta T_K = 0,1-0,3$ K), а удельное электросопротивление в нормальном состоянии $\rho = 250 \pm$

± 30 мкОм.см. Из температурной зависимости критического магнитного поля (вблизи T_K) для НТК Ве-Н найдена плотность состояний на поверхности Ферми $N(E_F) \approx 16,3 \cdot 10^{46} \text{ дж}^{-1} \text{ м}^{-3}$. Показано, что высокие значения T_K изученных НТК Ве-Н обусловлены, в основном, повышенным (примерно в 2,7 раза), по сравнению с ГПУ-Ве, значением $N(E_F)$.

В отличие от НТК Ве-Н, чистые (без примеси водорода) низкотемпературные конденсаты Ве (НТК Ве) характеризуются резким уменьшением значений T_K по мере увеличения их толщины больше ~ 9 нм (рис. 1а). Тёмные кружочки на рис. 1а соответствуют плёнкам Ве, каждая из которых (в отличие от плёнок, которым соответствуют светлые кружочки) получена в режиме непрерывного испарения. На рис. 1б показана зависимость удельного электросопротивления НТК Ве от их толщины в свежесконденсированном состоянии (светлые кружочки) и после кристаллизации при

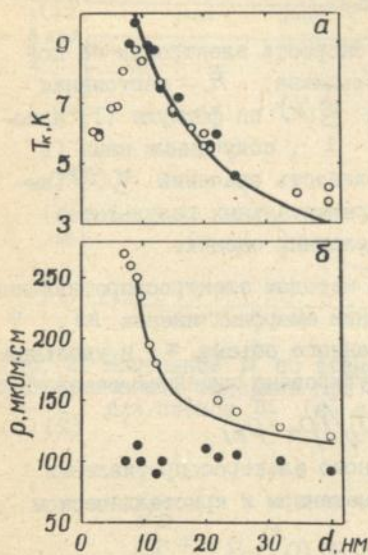


Рис. 1. Зависимости температуры сверхпроводимости (а) и удельного электросопротивления (б) чистых плёнок Ве от их толщины

$T \rightarrow K \sim 30$ К (тёмные кружочки). Найдено, что результаты качественно не зависят от скорости конденсации Ве ($0,2-1,5$ нм/с) и агрегатного состояния навески во время испарения (твёрдая или расплавленная).

На основании полученных результатов предложена модель структуры НТК бериллия. Представляется, что НТК Ве-Н аморфны и гомогенны в исследованном интервале толщин за счет стабилизации аморфной фазы примесью водорода; чистые НТК Ве состоят из прилегающего к подложке аморфного слоя толщиной $d_{кр}$ (зависящей от чистоты образцов) и поверхностного слоя ГПУ-Ве толщиной $d_n = d - d_{кр}$. Для этой модели теория эффекта близости [8] даёт зависимость $T_K(d)$, показанную на рис. 1а

сплошной линией. Рассчитанная для этой же модели зависимость $\rho(d)$ также показана сплошной линией на рис. 1б. Параметры, использованные в расчетах: а) для нижнего сверхпроводящего слоя $d_{кр} = 9$ нм, $T_K = 10$ К, $N(E_F) = 16,3 \cdot 10^{46} \text{ дж}^{-1} \text{ м}^{-3}$, $\rho = 250 \text{ мкОм.см}$; б) для верхнего кристаллического слоя $d_d = d - d_{кр}$, $T_K = 0,026$ К, $N(E_F) = 6 \cdot 10^{46} \text{ дж}^{-1} \text{ м}^{-3}$, $\rho = 100 \text{ мкОм.см}$. Как видно из рис. 1, согласие экспериментальных точек с расчетными кривыми удовлетворительное, что свидетельствует в пользу реальности предложенной модели.

В разделе 2.4 отмечается, что значения длины когерентности $\xi(0)$, определенные для аморфных сверхпроводников Be, V, Ga и Bi из экспериментальных зависимостей верхнего критического магнитного поля от температуры, составляют соответственно 5,5; 5,0; 10,8; 1,4; 7,2; 0,9 нм. Эти значения с точностью до 10 % совпадают с величинами, рассчитанными по формуле (соответствующей теории БКШ в пределе $\ell \ll \xi_0$):

$$\xi(0) = 0,85(\xi_0 \ell)^{1/2} \quad (1)$$

где $\xi_0 = 0,18 \hbar v_F / k T_K$, v_F — скорость электронов на поверхности Ферми, k — постоянная Больцмана, $\hbar$ — постоянная Планка. Так как в расчете параметра $\xi(0)$ по формуле (1) использованы оценочные значения v_F и ℓ , полученные нами (в разд. 2.3) по электропроводности, близость значений $\xi(0)$ (вычисленных на базе независимых экспериментальных результатов) свидетельствует о реалистичности сделанных оценок.

Глава 3 посвящена исследованию методом электросопротивления кинетики изотермической кристаллизации аморфных плёнок Bi, V и Yb. Между долей закристаллизованного объема x и удельным электросопротивлением образцов постулирована линейная связь ρ/ρ_0 :

$$x = 1 - y \approx (\rho_a - \rho) / (\rho_a - \rho_k) \quad (2)$$

где ρ_a , ρ и ρ_k — значения удельного электросопротивления плёнки соответственно в аморфном, смешанном и кристаллическом состояниях.

Выражение (2) корректно, в частности, для чистых аморфных металлов, поскольку для них (например, для Bi и Ga [10]) имеет место соответствие кривых зависимости тепловыделения и изменения электросопротивления от времени в процессе кристаллиза-

ции. Сравнение прямого электронномикроскопического определения концентрации закристаллизовавшегося вещества в аморфном сплаве $\text{Cr}_{62,5}\text{Si}_{37,5}$ с расчетом значений x по формуле (2) показало [11], что до $x \approx 0,5$ формула (2) адекватно описывает изменение фазового состава образца при $a \rightarrow k$ - переходе. В случае $x > 0,5$ результаты определения x по формуле (2) оказываются несколько завышенными (на величину $\sim 0,1$). Следует заметить, что большая разница в значениях ρ_a и ρ_k для исследованных плёнок (см., например, рис. 2) обеспечивает достаточную точность определения X по формуле (2).

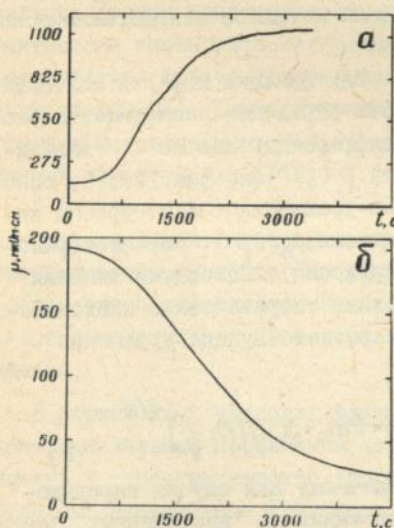


Рис. 2. Изменение ρ со временем изотермической выдержки при $T = T_a \rightarrow k$ для плёнок В1 (а) и V (б)

Типичная запись изменения ρ со временем изотермической выдержки при температуре кристаллизации представлена на рис. 2 для В1 (а) и V (б). Анализ кривых, представленных на рис. 2, с помощью уравнения Аврами показал, что в исследованных плёнках процесс кристаллизации характеризуется двумерным ростом зёрен. Электронномикроскопическое исследование закристаллизовавшихся плёнок подтверждает справедливость этого заключения.

В терминах классической теории зародышеобразования и роста показано, что кинетика изотермической кристаллизации может быть описана выражением [9]

$$\frac{d\rho}{dt} = -\nu_0 F(\rho) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3)$$

где E - энергия активации кристаллизации, ν_0 - частотный фактор, R - газовая постоянная, $F(\rho)$ - непрерывная функция ρ

Энергии активации кристаллизации (для всех исследованных в работе металлов) вычислены с помощью метода "отношения угловых коэффициентов" (см. /9/) из изотермических зависимостей $\rho(t)$ при разных температурах в процессе отжига одного образца. Значения E (в кДж/моль) для Ga, Bi, V, Fe, Yb, Sb составляют соответственно $3,8 \pm 0,6$; $3,4 \pm 0,4$; $7,9 \pm 1,3$; $6,6 \pm 1,0$; $3,4 \pm 0,4$; 55 ± 5 . Отмечается, что эти значения, как правило, приблизительно на порядок величины меньше типичных значений энергии активации самодиффузии. Этот факт (и предельно низкие значения $T_{a \rightarrow k}$) однозначно свидетельствуют о бездиффузионном характере перехода перечисленных аморфных металлов в кристаллическое состояние.

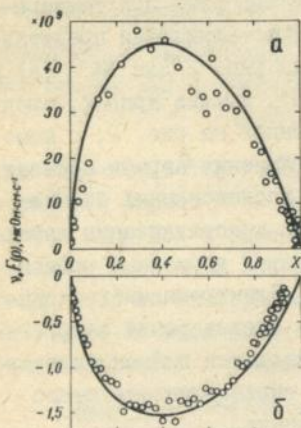


Рис. 3. Зависимости $V_0 F(\rho)$ от x для Bi (а) и V (б)

Вид функции $F(\rho)$ в настоящей работе определён экспериментально. Продифференцировав по t зависимости $\rho(t)$ (см. рис. 2), на основании уравнения (3) построены зависимости $V_0 F(\rho)$ от x (рис. 3, кружочки). Сплошными линиями показаны теоретические зависимости, соответствующие уравнению

$$F(\rho) = 2(\rho_a - \rho_n) y (\ln \frac{1}{y})^{1/2}, \quad (4)$$

выведенному для случая зародышеобразования на "вмороженных" центрах кристаллизации и последующего бездиффузионного двумерного роста кристаллов. В качестве подгоночного

параметра взято значение V_0 . Теоретические зависимости $F(\rho)$ для других видов зародышеобразования (например, для гомогенного установившегося зародышеобразования) согласуются с экспериментальными точками на рис. 3 существенно хуже (особенно в районе максимумов). На основании вышеизложенного сделан вывод, что для процесса кристаллизации аморфных плёнок монокристаллических металлов характерно преимущественное зародышеобразование на "вмороженных" центрах с последующим бездиффузионным двумерным

ростом кристаллов. Утверждение о существовании "вмороженных" центров кристаллизации в исследованных аморфных плёнках обосновывается и другими экспериментальными фактами, полученными в настоящей работе.

В разделе 3.6 приводятся известные из литературы сведения о "замороженной" в аморфном веществе скрытой теплоте фазового перехода (Q). Однако возможность перегрева фронта кристаллизации из-за конечной скорости отвода от него теплоты Q в гл. 3 не обсуждается. Этот подход оправдан для малых скоростей движения фронта кристаллизации, реализуемых при медленных практически изотермических режимах отогрева, когда $T_f = T_0$ (T_f — температура фронта кристаллизации, T_0 — температура образца вдали от фронта). Температурная зависимость скорости движения фронта кристаллизации $u(T_f)$, согласно теории, имеет активационный характер для $E/RT_0 \gg 1$ (см. уравнения (3) и (5)).

В рамках подхода, пренебрегающего тепловыделением на фронте кристаллизации, невозможно интерпретировать явление лавинной кристаллизации. Природа ЛК, рассмотренная в гл. 4 и 5, как раз и обусловлена положительной обратной связью между выделяющейся теплотой кристаллизации и термоактивированным процессом превращения.

В первых двух разделах главы 4 кратко описаны характерные экспериментальные проявления лавинной кристаллизации аморфных веществ и основные аспекты теории этого интересного явления. Приведено минимальное количество формул, отражающих физическую природу ЛК. Феноменологическое описание квазистационарной кристаллизации аморфных веществ (стёкол) /12-14/ основано на совместном анализе двух нелинейных соотношений между скоростью фронта кристаллизации (ΦK) и его температурой. Первое соотношение (кинетическое) для скорости движения фронта бездиффузионного фазового перехода, осуществляемого механизмом нормального роста, известно из классической теории кристаллизации расплава

$$u = \eta(T_f) = u_0 e^{-\frac{E}{RT_f}} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\Delta H}{R} \left(T_f^{-1} - T_m^{-1} \right) \right] \right\} \quad (5)$$

Здесь u_0 — предэкспоненциальный фактор, ΔH и $T_{пл}$ — теплота и температура плавления вещества соответственно.

Для достаточно низких температур ($E/RT_f \gg 1$) кинетическая зависимость (5) имеет (как уже отмечалось) активационный характер:

$$u = u_0 e^{-\frac{E}{RT_f}}$$

Второе соотношение связано с представлением о локальной скорости теплоотвода от ФК. Оно находится из решения задачи о квазистационарном теплоотводе от перемещающегося с заданной скоростью ФК (с учётом тепловыделения на нём). Это соотношение можно представить в виде [13, 14]:

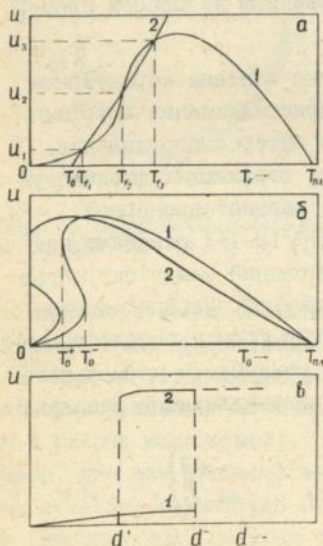
$$\theta_f \equiv T_f - T_0 = T_a \psi\left(\frac{u}{u_T}\right), \quad (6)$$

где $T_Q \equiv Q/c$ — температурный эффект кристаллизации, c — теплоёмкость. Конкретный вид функции $\psi\left(\frac{u}{u_T}\right)$ зависит от механизма теплоотвода и геометрии фронта кристаллизации (см. [14]). Параметр u_T в (6) характеризует скорость теплоотвода от ФК и для диффузионного теплоотвода от плоского фронта, экспериментально реализуемого в настоящей работе,

$$u_T = \kappa/d \quad (7)$$

где κ — температуропроводность, а d — толщина плёнки.

Зависимость (5) представляет собой колоколообразную кривую, об-



ращающуюся в нуль при $T_f = 0$ и $T_f = T_{пл}$ (рис. 4а, кривая 1). В выражении (6) значения $u_T \rightarrow 0$ соответствуют отсутствию теплоотвода от ФК (адиабатический процесс). В этом случае $\psi(u)$ стремится к единице для всех $u > 0$. Если $u_T \rightarrow \infty$ (наилучший теплоотвод), будет реализовываться изотермическая кристаллизация, а

Рис. 4. Схематические графики: а — кинетической зависимости (1) и кривой теплоотвода (2), б и в — зависимости скорости фронта кристаллизации от температуры подложки и толщины плёнки соответственно

предельной кривой для $\psi(u)$ будет ось абсцисс. Так как количество тепла, выделяемого в единицу времени на ФК, пропорционально его скорости, то ординату графика функции $\eta(T_f)$ можно интерпретировать как скорость тепловыделения на ФК. Ординату функции

$$u = u_T \psi^{-1}\left(\frac{\theta_f}{T_0}\right) \quad (8)$$

соответствующей выражению (6), можно трактовать как скорость теплоотвода от ФК. Зависимость (8) представлена на рис. 4а кривой 2.

Движение ФК с постоянной скоростью отвечает равенству скоростей тепловыделения и теплоотвода. Поэтому ординаты точек пересечения зависимостей (5) и (8), представленных на одном графике (рис. 4а), дадут стационарные значения самосогласованной скорости $u(T_0, u_T)$. Изменяя величину T_0 (при этом кривая теплоотвода перемещается параллельно самой себе) можно построить зависимость ординат точек пересечения кривых 1 и 2 на рис. 4а от величины T_0 (при фиксации остальных параметров), что и даёт искомую зависимость $u(T_0)$ (рис. 4б). В случае идеального теплоотвода ($u_T \rightarrow \infty$) $u(T_0)$ с изменением T_0 повторяет $\eta(T_0)$, т.е. $u(T_0)$ однозначна (кривая 1 на рис. 4а). Ухудшение теплоотвода приводит к многозначности $u(T_0)$. Сначала $u(T_0)$ приобретает S-образный характер (рис. 4б, кривая 1), а затем даже разрывный (рис. 4б, кривая 2). Кривая 2 означает, что процесс ЛК в этом случае реализуется даже при 0 К.

В области многозначности каждому значению T_0 из интервала (T_0^+, T_0^-) соответствуют три стационарных значения скорости ФК (на рис. 4а это u_1 , u_2 и u_3). Устойчивыми по отношению к малым изменениям температуры ФК являются значения u_1 и u_3 . Таким образом, согласно теории, в температурном интервале (T_0^+, T_0^-) движение ФК является бистабильным, т.е. устойчивым как на нижней (-), так и на верхней (+) ветвях зависимости $u(T_0)$. Ветвь (-) соответствует медленной, практически изотермической ($\theta_f \ll T_0$) кристаллизации и с ростом T_0 становится неустойчивой на правой границе бистабильности T_0^- . Ветвь (+) реализует горячие, практически адиабатические ($T_f = T_0 + T_a$) режимы быстрой (лавинной) кристаллизации и с пони-

жением T_0 становится неустойчивой на левой границе бистабильности T_0^+ .

По аналогии с температурным интервалом бистабильности теория /14/ предсказывает и существование интервала толщин плёнок (d^+ , d^-), в котором движение ФК также является бистабильным. В этом интервале толщин возможен как медленный режим кристаллизации, так и быстрый, лавинный. На рис. 4в схематически показана зависимость $U(d)$ при фиксированной температуре $T_0 \sim T_{a \rightarrow k}$ (в начале координат $d \neq 0$). Кривая 1 соответствует медленному режиму кристаллизации, кривая 2 - быстрому. При $d > d^-$ плёнки неустойчивы относительно ЛК. При $d < d^+$ неустойчивым становится сам процесс ЛК - здесь возможен только медленный режим движения ФК. Такое поведение обусловлено тем обстоятельством, что параметр U_T , пропорциональный скорости теплоотвода от ФК, тем больше, чем меньше (при прочих равных условиях) толщина плёнки (см. выражение (7)).

Итак, поскольку выделение теплоты кристаллизации ускоряет движение ФК (т.к. для аморфных веществ, в отличие от расплавов, $du/dT_0 > 0$), то наличие положительной обратной связи между тепловыделением и термоактивированным процессом превращения приводит в определённых условиях эксперимента к появлению тепловой неустойчивости "взрывного" типа, когда малые изменения таких параметров как толщина плёнки или её температура могут резко изменить скорость ФК. Этим определяется природа ЛК.

Результаты экспериментального исследования ЛК аморфных плёнок монокристаллических металлов (Bi, Yb, V, Ga, Fe, Sb) изложены в разд. 4.3 и 4.4. Выявлено, в частности, существование граничной (d_3^+) и критической (d_3^-) толщины таких плёнок (индексом "э" отмечаем экспериментальные значения описанных выше теоретических параметров d^+ и d^-). Показано, что в аморфных металлических плёнках (Bi, V, Yb) толщиной $d_3^+ < d < d_3^-$ самоподдерживающаяся ЛК может быть инициирована импульсом постоянного тока даже при $T_0 \approx 1,5$ К. Такое поведение, по-видимому, соответствует теоретической кривой 2 на рис. 4б.

Геометрия плёнок, использованная при изучении ЛК (см. рис. 5), определялась вырезами маски из нержавеющей стали, одеваемой на стеклянную подложку. Вваренные в подложку контакты из платиновой проволоки служили для электрических измерений: 1 и 2 - то-

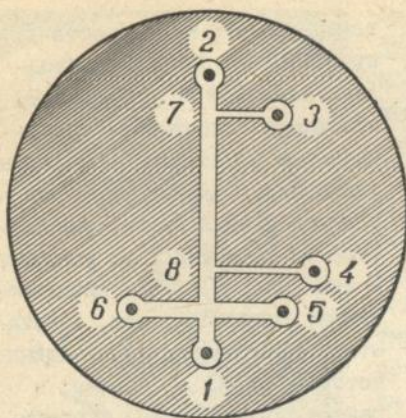


Рис. 5. Геометрия плёнок для исследования ЛК

Результаты $a \rightarrow k$ - перехода фиксировались параллельно включёнными в цепь плёнки потенциометром и запоминающим осциллографом. Запуск осциллографа, работающего в ждущем режиме, производился синхроимпульсом, сдвинутым относительно основного импульса генератора Г5-54 на 10-100 мкс. По осциллограммам определялось время прохождения фронта ЛК вдоль участка плёнки 8-7 и, зная длину этого участка, вычислялась скорость движения фронта. Максимальная погрешность в определении последней составляет $\pm 10\%$.

Типичные осциллограммы, характеризующие ЛК аморфных плёнок Yb и Bi (толщиной $a > a_3^+$), представлены на рис. 6а и 6б, соответственно. Горизонтальные участки в левой части осциллограмм соответствуют движению ФК от отрезка плёнки 5-6 до "точки" 8 (см. рис. 5). Наклонные участки осциллограмм, обусловленные изменением разности потенциалов на отрезке плёнки 8-7 в результате его кристаллизации, характеризуют время прохождения фронтом ЛК этого отрезка. Прямолинейность наклонного участка осциллограммы свидетельствует о постоянстве скорости распространения ФК в плёнке. Выход на горизонтальное направление в правой части осциллограммы обусловлен прохождением фронта ЛК "точки" 7 (см. рис. 5). Выявлено, что в пределах погрешности значения u не зависят от исходной температуры плёнки (в интервале 1,5 К - $T_{a \rightarrow k}$). Найдено, что в случае плёнок Yb , V и Bi

ковые контакты, 3 и 4 - потенциальные. Для иницирования в плёнке ЛК через участок между контактами 5 и 6 пропусклся единичный прямоугольный импульс тока длительностью 10-100 мкс от генератора импульсов Г5-54. Амплитуда импульса составляла 20-60 В. Если импульс тока иницировал ЛК, фронт кристаллизации распространялся от участка 5-6 по всему образцу. Разность потенциалов на участке 7-8 и её изменение в резу-

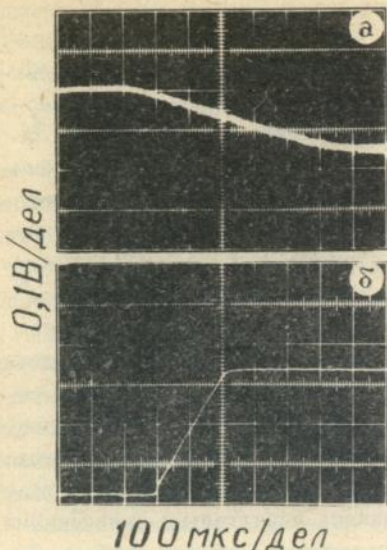


Рис. 6. Осциллограммы, характеризующие ЛК плёнок Yb (а) и Bi (б)

толщиной $d > d_3^+$ скорость распространения фронта самоподдерживающейся ЛК практически постоянна. Значения u представлены в таблице 2. В случае клиновидных плёнок (т.е. когда толщина плёнки плавно уменьшается от контакта 1 до контакта 2 (см. рис. 5)), ЛК, инициированная импульсом тока, затухает на участке плёнки, толщина которого $d = d_3^+$. Причем, в районе, где $d \rightarrow d_3^+$, скорость движения ФК плавно уменьшается.

Попытки инициировать ЛК импульсом тока в чистых аморфных плёнках Ga и Fe, толщина которых близка к d_3^- (но меньше d_3^-), не увенчались успехом. Импульс тока вызывал частичную

или полную кристаллизацию участка плёнки 5-6, по ФК не распространялся на остальную часть плёнки. В плёнках Ga и Fe, как и в плёнках Sb, ЛК возникала только спонтанно, в процессе конденсации, когда их толщина достигала значения d_3^- , и всегда была затухающей: фронт ЛК проходил расстояние в несколько мм и останавливался. В процессе дальнейшей конденсации ЛК возникала в другом месте плёнки, снова затухала и так далее, до завершения кристаллизации всего образца. Если в процессе конденсации критической толщины достигали аморфные плёнки Bi, Yb и V, спонтанно возникающая ЛК была незатухающей, захватывая весь объем плёнки.

Показано, что возникновение ЛК при достижении плёнками толщины d_3^- обусловлено спонтанным возникновением центра лавинной кристаллизации (ЦЛК), из которого фронт ЛК распространяется на весь образец или только на его часть. На некоторых плёнках Sb с помощью оптического микроскопа удалось найти центры, в которых зарождался процесс ЛК (рис. 7). О местонахождении этих



Рис. 7. Вид поверхности плёнки Sb в окрестности центра возникновения ЛК (поле зрения 80×120 мкм)

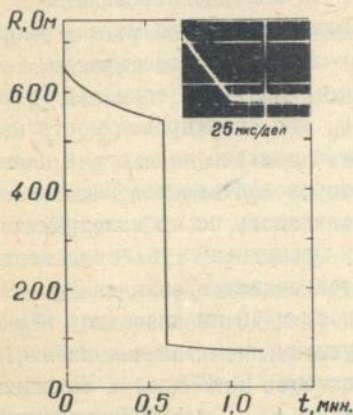


Рис. 8. Изменение R в процессе конденсации плёнки V. На вставке - осциллограмма, соответствующая скачку R на кривой $R(t)$

центров и направлении движения фронта ЛК можно судить по расположению отлущенных от подложки в результате возникших напряжений чешуек сурьмы.

Критическая толщина $d_{\text{кр}}$ легко находится методом электросопротивления. В качестве примера на рис. 8 показана запись поведения электросопротивления плёнки V в процессе её конденсации. С момента, когда плёнка становится сплошной, её электросопротивление плавно уменьшается по мере увеличения толщины. При достижении плёнкой критической толщины значение R скачком уменьшается на величину, соответствующую разнице удельных электросопротивлений аморфной и кристаллической фаз V. Дальнейшая конденсация сопровождается плавным уменьшением R за счет увеличения толщины слоя, находящегося уже в кристаллическом состоянии.

Время кристаллизации плёнок при достижении ими критической толщины также определялось с помощью запоминающего осциллографа. Осциллограф работал в ждущем режиме при внешней синхронизации. Сигнал от плёнки подавался одновременно на вход усилителя вертикального отклонения осциллографа для регистрации и на вход электронного усилителя У4-1 - для формирования

импульса запуска развёртки. Задержка запуска развёртки и потеря в амплитуде сигнала оказались несущественными для определения времени $a \rightarrow k$ - перехода. На вставке к рис. 8 показана осциллограмма, соответствующая скачку сопротивления на кривой $R(t)$, представленной на этом рисунке. Наклонный участок осциллограммы (как и на рис. 6) характеризует время превращения. В настоящей работе были реализованы условия, при которых спонтанная ЛК возникала за пределами участка плёнки 7-8 (см. рис. 5), и ФК проходил через этот участок в одном направлении. Это дало возможность определять скорость фронта с такой же точностью, как и в случае ЛК, инициированной импульсом тока. Выявлено, что независимо от механизма возникновения ЛК значения ω совпадают по величине (при прочих равных условиях) и не зависят от пути, пройденного ФК.

В разделе 4.4 представлены результаты экспериментального определения одного из важнейших параметров ЛК аморфных плёнок - размера перемещающейся по образцу вместе с ФК разогретой (в результате выделения скрытой теплоты) области - теплового домена. Объект исследования - аморфные плёнки Yb толщиной 40-70 нм. Перед получением аморфного слоя Yb на участок стеклянной подложки 7-8 (см. рис. 5) при $T_0 = 10-15$ K конденсировалась плёнка свинца толщиной ~ 10 нм. После конденсации на неё аморфной плёнки Yb значение T_k "сэндвича" Pb-Yb составляло $\sim 5,6$ K. ЛК в слое Yb инициировалась импульсом тока при $T_0 \approx 2$ K. Когда фронт ЛК достигал участка 7-8, его сверхпроводимость нарушалась в результате выделения скрытой теплоты перехода в плёнке Yb. Время t_0 , в течение которого оставалась нарушенной сверхпроводимость участка 7-8, определялось по осциллограммам (рис. 9). Нуль электросопротивления "сэндвича" Pb-Yb соответствует центральной горизонтальной оси осциллограммы на рис. 9. Найдено, что для плёнок Yb толщиной ~ 40 нм значение t_0 составляет ~ 10 мс и возрастает с увеличением толщины плёнок. Отсюда находится размер теплового домена: $L_T = \omega \cdot t_0$. На основании сопоставления времени разогрева (t_f) и времени остывания ($\sim t_0$) образцов сделано заключение, что процесс разогрева плёнки в районе фронта ЛК близок к адиабатическому (т.к. $t_f \ll t_0$). Это дало возможность оценить значения температур фронта ЛК для всех исследованных в настоящей работе металлов по формуле

$$T_f = T_0 + Q/c \quad (\text{см. табл. 2}).$$

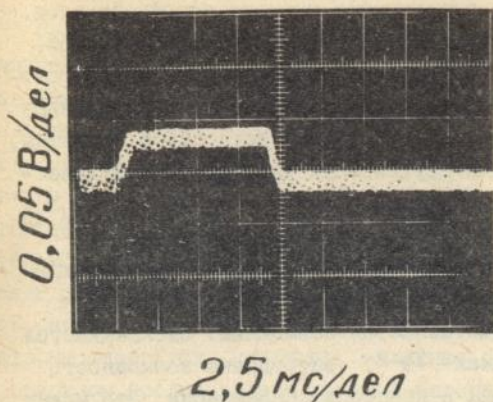


Рис. 9. Осциллограмма, характеризующая время изменения температуры "сэндвича" Pb-Yb в результате ЛК плёнки Yb ($d = 40$ нм)

к подложке близок к нулю. В главе 4 приводятся также результаты исследования кинетики и механизмов кристаллизации аморфных плёнок Yb в зависимости от угла α . Сравниваются два предельных случая: $\alpha = 0$ (Yb-1) и $\alpha = 50^\circ$ (Yb-2). Найдено, что, если скорость конденсации больше 30 нм/мин, механизмы кристаллизации плёнок Yb-1 и Yb-2 одни и те же: 1) зародышеобразование и рост кристаллической фазы в процессе отогрева (при $T_{a \rightarrow k} \approx 20$ K); 2) ЛК, инициируемая локализованным импульсом энергии или возникающая спонтанно при достижении плёнкой критической толщины. При скорости конденсации меньше 20 нм/мин ЛК в плёнках Yb-2 спонтанно не возникает. В этом случае с увеличением толщины реализуется механизм образования двухслойных аморфно-кристаллических плёнок. По-видимому, при достижении плёнкой критической толщины, когда скорость теплоотвода от её поверхности становится достаточно малой (см. уравнение (7)), появляется возможность перестройки "вмороженных" центров в микрокристаллы ПЦК-фазы Yb за счет теплоты конденсации и излучения от испарителя. Поскольку на кристаллическом Yb аморфная фаза этого металла не образуется /15/ дальнейшая конденсация приводит, очевидно, к образованию сплошного слоя микрокристал-

В разд. 4.5 обсуждаются возможные отличия в структуре плёнок (в частности, плёнок Vi), образовавшейся после медленной и лавинной кристаллизации (при прочих равных условиях).

Все вышеизложенные результаты относятся к нормально сконденсированным плёнкам, когда угол α между направлением молекулярного потока в процессе осаждения плёнки и нормалью

лической ЦК фазы Yb на поверхности нижнего аморфного слоя. Заметное распространение кристаллизации на этот нижний слой путём зарождения и роста кристаллов представляется маловероятным, так как температура плёнок в процессе конденсации меньше 6 К, а значение $T_{a \rightarrow k}$ для них составляет ~ 20 К. Заметим, что возможность образования двухслойных аморфно-кристаллических лент в процессе закалки жидких сплавов $Fe_{91}Zr_9$ и $Fe_{87}B_{13}$ доказана с помощью прямых структурных исследований [16].

Однозначно ответить на вопрос, почему при достижении критической толщины в плёнках Yb-2 (в отличие от Yb-1) не возникает ЛК, пока не представляется возможным. Высказывается предположение, что в плёнках Yb-2 затруднена возможность спонтанного образования ЦК в процессе конденсации. Это может быть обусловлено тем, что кристаллическая фаза Yb более плотная, чем аморфная, а плёнки Yb-2 имеют более низкую плотность (из-за эффекта самозатенения), чем Yb-1. Так как ЦК в аморфных плёнках Yb могут возникать только в областях с повышенной плотностью (предположительно путём слияния нескольких квазикристаллических "вмороженных" центров кристаллизации), а вероятность существования таких областей в образцах Yb-2 меньше, чем в Yb-1, то и вероятность спонтанного возникновения ЦК в Yb-2 меньше. С возрастанием скорости конденсации выше 30 нм/мин возрастает плотность наклонно осаждённых плёнок, и спонтанное возникновение ЦК становится возможным. Пониженной плотностью плёнок Yb-2 объясняются и найденные особенности кинетики их кристаллизации: повышенные (по сравнению с Yb-1) значения энергии активации кристаллизации и пониженные значения скорости фронта ЛК, инициированной импульсом тока.

Поведение, отличное от поведения плёнок Yb, должно наблюдаться в случае плёнок Vb, у которого менее плотной является кристаллическая фаза и потому "вмороженные" центры кристаллизации образуются в областях аморфной плёнки с пониженной плотностью. В связи с этим понижение плотности наклонно осаждённых плёнок Vb должно облегчить их последующую кристаллизацию. Действительно, в настоящей работе найдено, что в наклонно осаждённых аморфных плёнках Vb ЛК возникает спонтанно при достижении критической толщины, даже если угол $\alpha = 60-70^\circ$, а скорость конденсации всего 3-5 нм/мин.

Глава 5 посвящена сравнению теории ЛК с экспериментом и начинается с предложенной В.А.Шкловским /14/ классификации аморфных веществ по степени их устойчивости к лавинной кристаллизации. Согласно этой классификации, все аморфные вещества условно разделены на 3 группы в зависимости от соотношения параметров $T_Q \approx \pi Q / cE$ и $T_{a \rightarrow k} \approx \pi T_{a \rightarrow k} / E$. Типичными представителями первой группы, для которой $T_Q \gg T_{a \rightarrow k}$, являются монокристаллические аморфные металлы. Практически все аморфные металлы этой группы, в которых реализована ЛК, изучены в настоящей работе. ЛК аморфных веществ второй группы ($T_Q \sim T_{a \rightarrow k}$), к которым относятся, например, аморфные плёнки Sb , Ge , Si в основном исследовалась другими авторами. Третья группа, куда входят, в частности, многокомпонентные аморфные металлические сплавы, наиболее устойчива к ЛК (для неё $T_Q \ll T_{a \rightarrow k}$). Возможность реализации ЛК в этой группе аморфных веществ до настоящего времени целенаправленно почти не исследовалась. Исключения составляют (In, Ga)₅₀ Sb ₅₀ /17/, $CdTe$ /18/ и аморфный лёд /19/.

Количественное сравнение теории ЛК с экспериментом пока возможно только для стационарных (квазистационарных) режимов кристаллизации, когда теоретические результаты являются фактически безмодельными. ЛК монокристаллических аморфных металлов является, как правило, стационарным процессом и потому количественное сопоставление с теорией в этом случае наиболее оправдано. Согласно теории /14/, в случае диффузионного теплоотвода (реализуемого в наших опытах) граничная толщина корректно может быть вычислена по формуле

$$d^+(\tau_0, \tau_a) = \frac{2}{\pi} \frac{\pi}{\alpha} \frac{T_Q}{T_a^2} (1 + 2 \tau_a) \quad (9)$$

где $\tau_a \equiv \tau_0 + \tau_a$, а $\tau_0 \approx \pi T_Q / E$. Значения d^+ , рассчитанные по формуле (9) для исследованных в настоящей работе аморфных металлов, представлены в восьмой колонке таблицы 2. Согласие вычисленных значений (d^+) с экспериментально определёнными (d^+) можно считать вполне удовлетворительным, если учесть хотя бы теоретическое допущение о равенстве температуропроводностей плёнки и подложки (что упрощает расчёты, но, конечно, не соответствует действительности). Кроме

Таблица 2

Ме- талл	τ_Q	$\tau_{a \rightarrow k}$	τ_0	$u, \frac{m}{c}$ ($\pm 10\%$)	T_f, K	$\alpha, 10^{-2}$ cm^2/c	d^+, nm	d_3^+, nm
Ga	0,11	0,039	0,009	-	54	1,5	900	>200
Yb	0,38	0,034	0,010	10	155	1,0	290	35-45
Bi	0,55	0,033	0,014	20	240	0,86	100	25-35
V	0,34	0,040	0,020	50	340	0,83	50	25-40
Fe	0,41	0,035	0,020	~ 10	325	0,83	220	>10
Sb	0,046	0,032	$5 \cdot 10^{-4}$	35	375	0,80	310	>200

Примечание: Во всех случаях плёнки сконденсированы на стекло. Значения α взяты для кварцевого стекла при $T = T_f$, оценённой как сумма $T_0 + Q/c$. Расчет d^+ для Ga выполнен в предположении, что $u \sim 10$ м/с

того, существует некоторая неопределённость в выборе α для режима ЛК. Адекватность теоретического объяснения существования граничной толщины аморфных плёнок подтверждается правильной корреляцией между экспериментальными и расчётными значениями отношений граничных толщин для Bi, Yb, V (например, $(d_3^+)_{Bi} / (d_3^+)_{Yb}$).

В разделе 5.2 рассмотрена возможность сопоставления экспериментальных значений критической толщины (d_3^-), наблюдаемых при спонтанной ЛК плёнок в процессе их конденсации, с теоретическими значениями (d^-) в условиях диффузионного теплоотвода /14/:

$$d^-(\tau_0, \tau_a) = \frac{\alpha}{e u(\tau_0)} \left/ \left(\frac{\tau_a}{2\tau_0^2} \ln \frac{\tau_a}{2\tau_0^2} \right) \right. \quad (10)$$

Из формулы (10) следует, что при $T_0 \rightarrow 0$ величина d^- экспоненциально растёт, благодаря члену $u(\tau_0)$. Это противоречит реализации на опыте достаточно малых даже при гелиевых температурах значений d_3^- (см. табл. I). Необходимо, однако, иметь в виду, что расчётные значения $d^-(\tau_0)$ характеризуют тепловую неус-

тойчивость по отношению к квазиизотермической кристаллизации уже готовых плёнок толщиной $d < d^-$. Величина же d_3^- определяет термическую стабильность по отношению к спонтанной ЛК в процессе конденсации плёнок.

Основным физическим обстоятельством, вызывающим "преждевременную" (так как для $T_0 \ll T_a \rightarrow k$ имеем $d_3^- \ll d^-$) спонтанную кристаллизацию плёнок является, очевидно, выделение теплоты конденсации, относительно тем более существенное, чем меньше T_0 . Действительно, энергия конденсации в расчёте на одну частицу обычно на один-два порядка превышает соответствующую теплоту плавления. Каждый акт конденсации сопровождается появлением нескольких десятков или сотен тепловых возбуждений (фононов или электронов) с энергией порядка дебаевской. С ростом толщины конденсируемой плёнки эти тепловые возбуждения всё с большей вероятностью могут инициировать флуктуационное появление "вмороженных" квазикристаллических центров в аморфной матрице, приводя, в конечном итоге, к превращению некоторых из них в ЦЛК. Если первый ЦЛК возникает, когда толщина конденсируемой плёнки уже превысила своё граничное значение d_3^+ , развивается процесс самоподдерживающейся (незатухающей) ЛК. После флуктуационного возникновения ЦЛК в плёнке, толщина которой меньше d_3^+ , процесс ЛК всё-таки "запускается". Этому способствуют выделявшаяся при образовании ЦЛК теплота перехода, излучение от испарителя и теплота конденсации. Однако начавшийся процесс не является стационарным и быстро затухает из-за нарушения баланса между скоростями тепловыделения и теплоотвода (например, по причине различий в теплопроводностях отдельных участков подложки, неомогенной по структуре). Продолжение конденсации приводит к флуктуационному возникновению ЦЛК в другом месте плёнки, где снова возникает процесс затухающей ЛК и так далее, пока не закристаллизуется вся плёнка. Исходя из вышеизложенного, высказывается предположение, что спонтанно возникающая в конденсируемой плёнке (при $d = d_3^-$) ЛК является самоподдерживающейся, если $d_3^- > d_3^+$, и затухающей, если $d_3^- < d_3^+$.

Справедливость этого предположения подтверждается в настоящей работе экспериментально результатами исследования ЛК аморфных плёнок Bi с примесью 0,5–5 ат % Pb . Найдено, что для одного и того же состава таких плёнок из-за флуктуационной природы

проявления критической толщины d_3^- (при прочих равных условиях) возможна реализация на опыте противоположных неравенств: $d_3^+ > d_3^-$ и $d_3^+ < d_3^-$. Показано, что именно это обстоятельство определяет, является ЛК затухающей или нет. Поэтому возможной причиной описанного выше затухания спонтанно возникающей ЛК в конденсируемых аморфных плёнках Fe, Ga и Sb является то обстоятельство, что для этих плёнок $d_3^+ > d_3^-$.

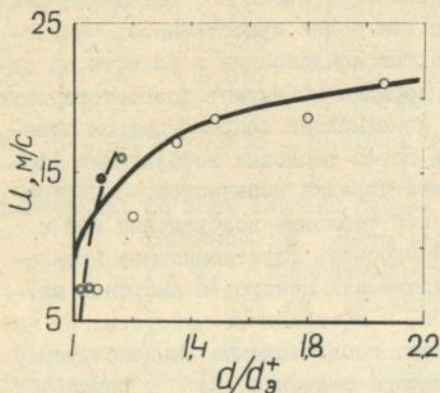


Рис. 10. Зависимость скорости фронта ЛК от приведенной толщины для плёнок висмута

для клиновидной (по толщине) плёнки Вi. Теоретическая зависимость $U(d/d_3^+)$, показанная сплошной линией, удовлетворительно согласуется с экспериментальными результатами, если в качестве подгоночного параметра взять адиабатическую скорость распространения фронта ЛК в плёнках Вi, равную 25,3 м/с. Близость этого значения к реальной скорости фронта ЛК в наиболее толстых плёнках Вi (~20 м/с) свидетельствует в пользу того, что режим ЛК действительно близок к адиабатическому. Резкое уменьшение скорости фронта ЛК при $d \rightarrow d_3^+$ обусловлено увеличением скорости теплоотвода от него (см. (7)). Согласно теории /14/, в точке "срыва" ЛК (при $d=d_3^+$) значение U конечно и лишь в e раз меньше максимально возможного (адиабатического) значения (см. сплошную кривую на рис. 10).

В разделе 5.4 показано, что с увеличением температуропроводности подложки (α) происходит увеличение параметров аморф-

В разделе 5.3 приводится количественное сравнение изменения скорости фронта ЛК с уменьшением толщины плёнок Вi (и Вi с примесями) в районе $d \rightarrow d_3^+$, предсказанного теорией и наблюдаемого экспериментально. Зависимость $U(d/d_3^+)$ для плёнок Вi (o) и Вi с небольшой (< 2 ат %) концентрацией Рb(●) и водорода (●) представлена на рис. 10. Штриховая линия на этом рисунке соответствует расчету

ной плёнки d_3^+ и d_3^- (при прочих равных условиях). Если температуропроводность превышает некоторое критическое значение α^+ , ЛК становится невозможной, и увеличение толщины плёнок в процессе их конденсации приводит к образованию двухслойных аморфно-кристаллических плёнок. Эта ситуация наблюдается, например, в случае использования подложек из "массивной" платины. При $\alpha < \alpha^+$ скорость фронта ЛК мало зависит от α , если толщина плёнки в 1,5–2 раза превышает соответствующее значение d_3^+ .

В разделе 5.5 отмечается, что влияние примесей на процессы кристаллизации аморфных металлов не однозначно. Газовые примеси, как правило, увеличивают стабильность аморфного состояния (т.е. приводят к росту значений $T_{a \rightarrow k}$, E , d_3^+ и d_3^-) и уменьшают скорость перемещения фронта ЛК. Последнее, по-видимому, связано с увеличением энергии активации кристаллизации. В случае большого количества газовых примесей в аморфных металлических плёнках, когда процесс кристаллизации требует диффузионного перемещения атомов, ЛК становится невозможной. Так, например, в настоящей работе показано, что именно необходимость диффузионного перемещения атомов водорода для кристаллизации рассмотренных выше НТК Ве–Н является наиболее вероятной причиной отсутствия в них ЛК.

Влияние металлических примесей в значительной степени обусловлено их влиянием на температуропроводность плёнок. Так, увеличение температуропроводности плёнок Bi–Pb за счет увеличения концентрации свинца (до 0,5–5 ат.%) приводит к увеличению значения граничной толщины d_3^+ , что качественно согласуется с теорией.

Раздел 5.6 посвящён исследованию зависимости скорости фронта ЛК от концентрации (x) кристаллической фазы в частично закристаллизованных плёнках Yb и Bi. Найдено существенное уменьшение значения U по мере роста x (рис. II). При $x \sim 0,5$ незатухающая ЛК не реализуется. Показано, что экспериментальные результаты находятся в удовлетворительном количественном согласии с теоретическим расчетом, выполненным в приближении "перенормированного" температурного эффекта кристаллизации $\tilde{T}_Q = (1-x)T_Q$. В этом случае уменьшение скорости фронта ЛК обусловлено уменьшением эффективного количества тепла, выделяющегося на единицу объёма плёнки в процессе её кристаллизации.

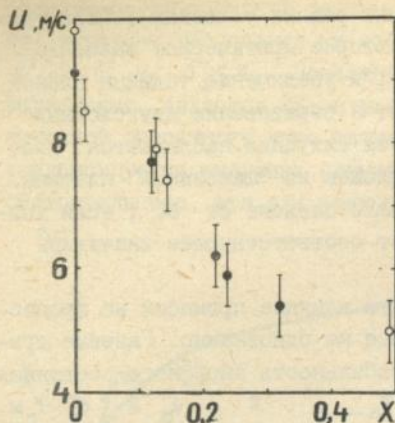


Рис. 11. Зависимость скорости фронта ЛК от концентрации кристаллической фазы в аморфных плёнках Yb при $T_0 = 4,2\text{ K}$ (○) и при $T_0 \approx T_a - k$ (●).

малой средней длины свободного пробега электронов (1). Оценочные значения $K_F 1$ (где K_F - численное значение волнового вектора на поверхности Ферми) составляют для них от 9 до 2,5 (для Ga ~ 28). Отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС) при низких температурах для Yb, Bi, Be, V, Fe объяснён с помощью учёта квантовых поправок (за счёт эффектов слабой локализации и электрон-электронного взаимодействия) к больцмановской проводимости.

3. Предложен новый простой механизм возникновения минимума сопротивления в разупорядоченных металлах, содержащих долю аморфной фазы: если последняя обладает отрицательным ТКС, то его конкуренция с положительным ТКС кристаллической фазы приводит к минимуму на кривой $R(T)$ при низких температурах.

4. Стабилизирована (примесь ~ 1 ат % водорода) гомогенная аморфная модификация Be в плёнках толщиной до 130 нм и изучена сверхпроводимость этой модификации. Впервые исследована сверхпроводимость чистых аморфных плёнок V. Показано, что резкое отличие значений T_K плёнок Be и V в аморфном и кристаллическом состояниях обусловлено, в основном, соответствующими изменениями плотности состояний на поверхности Ферми в результате кристаллизации этих плёнок. Полученные значения критических маг-

В заключении диссертации сформулированы основные результаты работы:

1. Проведено исследование электронного переноса и устойчивости по отношению к кристаллизации аморфных плёнок Yb, Bi, Be, Ga, V, Fe, Sb. Аморфная модификация Yb получена и исследована впервые.

2. Показано, что высокие значения удельного электросопротивления большинства исследованных аморфных металлов (от 120 мкОм.см - для Yb до 250 мкОм.см - для Be) обусловлены

нитных полей и вычисленные значения длины когерентности для аморфных плёнок Ве и V соответствуют значениям 1 порядка межатомных расстояний, что согласуется с результатами, сформулированными в п. 2.

5. Исследована кинетика изотермической кристаллизации аморфных плёнок Вi, Yb и V. Для всех изученных аморфных металлов экспериментально определены значения энергии активации кристаллизации. Сделано заключение о существенном влиянии "вмороженных" центров кристаллизации на процесс превращения и о бездиффузионном двумерном росте кристаллов в исследованных плёнках. Последнее подтверждено электронномикроскопическими исследованиями закристаллизованных плёнок.

6. Впервые найдено и всесторонне изучено явление лавинной кристаллизации аморфных плёнок monoатомных металлов (Вi, Ga, V, Fe, Yb, Sb) при низких температурах. В этих плёнках ЛК возникает как спонтанно — при достижении ими в процессе конденсации критической толщины d_3^- , так и в результате инициирования превращения локальным импульсом энергии. Скорость движения фронта ЛК (u) составляет от ~ 10 м/с (для Yb) до ~ 50 м/с (для V). Показано, что возможность реализации ЛК в исследованных аморфных плёнках ограничена толщиной d_3^+ . При $d \rightarrow d_3^+$ скорость фронта ЛК резко уменьшается, обращаясь в нуль при $d < d_3^+$.

7. Экспериментально показано, что с увеличением теплопроводности подложки (или плёнки) происходит увеличение значений d_3^+ и d_3^- .

8. Изучено влияние примесей и концентрации (x) кристаллических включений в аморфных плёнках на возможность реализации в них ЛК и на параметры последней. В частности, показано, что увеличение x приводит к существенному уменьшению значений u , а при $x \geq 0,5$ $u=0$.

9. Определён размер теплового домена — перемещающейся по образцу вместе с фронтом ЛК разогретой (за счет выделяющейся скрытой теплоты перехода) области плёнки.

10. Исследованы особенности кинетики кристаллизации наклонно осаждённых аморфных плёнок Yb и Вi. В частности, выявлены условия, при которых в наклонно осаждённых плёнках Yb исключается возможность спонтанного возникновения ЛК, а реализуется меха-

низм формирования двухслойных аморфно-кристаллических плёнок, предложенный в настоящей работе.

II. Сопоставление полученных результатов с теорией ЛК даёт не только качественное, но в некоторых аспектах и удовлетворительное количественное согласие.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Лазарев Б.Г., Кузьменко В.М., Судовцов А.И., Булатова Р.Ф. Об аллотропическом превращении иттербия в слоях, сконденсированных на холодную подложку // ДАН СССР. - 1969. - Т. 184, № 3. - С. 587-588.
2. Лазарев Б.Г., Кузьменко В.М., Судовцов А.И., Мельников В.И. О критической толщине плёнок железа // Письма в ЖЭТФ. - 1969. - Т. 10, вып. 6. - С. 261-263.
3. Лазарев Б.Г., Кузьменко В.М., Судовцов А.И. О минимуме электросопротивления плёнок лютетия // ДАН СССР. - 1969. - Т. 184, № 4. - С. 815-816.
4. Кузьменко В.М., Лазарев Б.Г., Судовцов А.И., Мельников В.И. О минимуме электросопротивления в слоях железа, меди, лютетия, тулия, полученных низкотемпературной конденсацией // ЖЭТФ. - 1970. - Т. 58, вып. 2. - С. 434-437.
5. Лазарев Б.Г., Кузьменко В.М., Судовцов А.И., Мельников В.И. Особенности свойств слоёв висмута, сконденсированных при температуре жидкого гелия // ДАН СССР. - 1970. - Т. 194, № 2. - С. 302-305.
6. Лазарев Б.Г., Кузьменко В.М., Судовцов А.И., Мельников В.И. Особенности свойств слоёв галлия и бериллия, полученных низкотемпературной конденсацией // ФММ. - 1971. - Т. 32, вып. 1. - С. 52-57.
7. Лазарев Б.Г., Кузьменко В.М., Судовцов А.И., Мельников В.И. О критической толщине плёнок бериллия, сконденсированных на холодной подложке // ФММ. - 1972. - Т. 33, вып. 5. - С. 984-989.
8. Лазарев Б.Г., Кузьменко В.М., Судовцов А.И., Мельников В.И. Особенности электропроводности аморфных металлов // ДАН СССР. - 1972. - Т. 206, № 2. - С. 327-329.
9. Кузьменко В.М., Лазарев Б.Г., Мельников В.И., Судовцов А.И.

- Переход аморфных слоёв висмута и иттербия в кристаллическое состояние под влиянием магнитного поля // УФЖ. - 1972. - Т. 17, № 11. - С. 1923-1924.
10. Кузьменко В.М., Лазарев Б.Г., Мельников В.И., Судовцов А.И. Влияние материала подложки и примесей на стабильность аморфных слоёв висмута // ФММ. - 1974. - Т. 37, вып. 5. - С. 1006-1012.
11. Кузьменко В.М., Лазарев Б.Г., Мельников В.И., Судовцов А.И. Сверхпроводимость аморфного ванадия // ЖЭТФ. - 1974. - Т. 67, вып. 2. - С. 801-807.
12. Кузьменко В.М., Лазарев Б.Г., Мельников В.И., Судовцов А.И. Критические параметры аморфных металлических плёнок // УФЖ. - 1976. - Т. 21, № 6. - С. 883-903.
13. Кузьменко В.М., Мельников В.И., Судовцов А.И. Электронные свойства аморфных и кристаллических плёнок иттербия // ЖЭТФ. - 1976. - Т. 71, вып. 4. - С. 1503-1513.
14. Кузьменко В.М., Мельников В.И., Судовцов А.И. К вопросу о сверхпроводимости аморфных плёнок ванадия // ЖЭТФ. - 1978. - Т. 74, вып. 6. - С. 2078-2087.
15. Кузьменко В.М., Мельников В.И., Судовцов А.И. Эффект Холла в аморфном галлии // ФММ. - 1980. - Т. 50, вып. 3. - С. 662-664.
16. Кузьменко В.М., Мельников В.И. Лавинная кристаллизация аморфных металлов // ЖЭТФ. - 1982. - Т. 82, вып. 3. - С. 802-808.
17. Кузьменко В.М., Мельников В.И., Судовцов А.И. Кристаллизация аморфных металлов под влиянием потока газообразного гелия при $T \leq 4,2$ К // ФММ. - 1982. - Т. 54, вып. 2. - С. 389-391.
18. Кузьменко В.М., Владычкин А.Н., Судовцов А.И. Энергия активации кристаллизации аморфных плёнок висмута // ФММ. - 1983. - Т. 56, вып. 4. - С. 741-745.
19. Кузьменко В.М., Мельников В.И., Рахубовский В.А. О механизмах спонтанной кристаллизации аморфных металлических плёнок // ЖЭТФ. - 1984. - Т. 86, вып. 3. - С. 1049-1058.
20. Кузьменко В.М., Лазарев Б.Г., Мельников В.И. Особенности кинетики и новый механизм кристаллизации наклонно осаждённых аморфных плёнок иттербия // ФНТ. - 1986. - Т. 12, № 7. - С. 759-762.

21. Кузьменко В.М., Владычкин А.Н., Судовцов А.И. Влияние магнитного поля на стабильность аморфных плёнок иттербия // ФНТ. - 1986. - Т. 12, № 12. - С. 1270-1274.
22. Кузьменко В.М., Мельников В.И., Владычкин А.Н., Рахубовский В.А., Судовцов А.И. Лавинная (взрывная) кристаллизация аморфных плёнок ванадия и сурьмы // ФНТ. - 1987. - Т. 13, № 9. - С. 947-954.
23. Кузьменко В.М., Мельников В.И. Кинетика изотермической кристаллизации аморфных плёнок чистых металлов // Теплофизика метастабильных жидкостей в связи с явлениями кипения и кристаллизации. Свердловск, 1987. - С. III-116.
24. Кузьменко В.М., Мельников В.И. О тепловом режиме лавинной кристаллизации аморфных плёнок // ФНТ. - 1988. - Т. 14, № 9. - С. 972-974.
25. Шкловский В.А., Кузьменко В.М. Взрывная кристаллизация аморфных веществ // УФН. - 1989. - Т. 157, вып. 2. - С. 311-336.
26. Кузьменко В.М., Черняева Т.П., Владычкин А.Н., Брык В.В., Мельников В.И. К вопросу о механизмах кристаллизации аморфных плёнок ванадия и висмута // Тепловые процессы и метастабильные состояния. - Свердловск, 1990. - С. 92-102.
27. Кузьменко В.М., Мельников В.И., Судовцов А.И. К вопросу о структуре низкотемпературных конденсатов бериллия // ФНТ. - 1990. - Т. 16, № 2. - С. 211-214.
28. Кузьменко В.М., Мельников В.И., Черняева Т.П., Брык В.В. Электронные свойства и стабильность аморфной фазы в системе бериллий-водород // ФММ. - 1990. - № 8. - С. 41-48.
29. Кузьменко В.М., Навозенко Ю.В. Особенности лавинной (взрывной) кристаллизации аморфных плёнок Bi-Pb // ФММ. - 1991. - № 5. - С. 169-174.
30. Кузьменко В.М., Шкловский В.А., Владычкин А.Н. Влияние условий теплоотвода на реализацию лавинной кристаллизации аморфных металлов // ФНТ. - 1991. - Т. 17, № 1. - С. 100-105.
31. Kuz'menko V.M., Shklovskij V.A. and Vladychkin A.N. Effect of crystalline inclusions on the explosive crystallization of amorphous films of pure metals // J. Non-Cryst. Solids. - 1991. - V. 130. - P. 319-321.

Литература

1. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных плёнок. - М.: Наука, 1972. - 320 с.
2. Takamori T., Messier R., Roy R. Phenomenology of the "explosive" crystallization of sputtered non-crystalline germanium films // J. Mater. Sci. - 1973. - V. 8, N 12. - P. 1809-1816.
3. Glaser E., Andrä G., Bartsch H., Drenda K., Götz G. Formation of monocrystalline layers by explosive crystallization of ion-implanted amorphous silicon // Phys. status solidi (a). - 1986. - V. 94, N 2. - P. 781-786.
4. Okamoto M., Takei K., Kubo S., Mikaida M., Miyahara K. Critical currents of ion-beam sputtered amorphous beryllium thin films and their application to an Abrikosov vortex memory // J. Appl. Phys. - 1987. - V. 62, N 1. - P. 212-215.
5. Ziman J.M. A theory of the electrical properties of liquid metals. I. The monovalent metals // Phil. Mag. - 1961. - V. 6, N 68. - P. 1013-1034.
6. Kaveh M., Mott N.F. Universal dependences of the conductivity of metallic disordered systems on temperature, magnetic field and frequency // J. Phys. C. - 1982. - V. 15, N 22. - P. L707-L715.
7. Mc Millan W.L. Transition temperature of strong - coupled superconductors // Phys. Rev. - 1968. - V. 167, N 2. - P. 331-344.
8. Minnigerode G. Zur Kontaktwirkung in supraleitenden Doppelschichten aus Cu/Pb // Z. Phys. - 1966. - Bd. 192, H4. - S. 379-408.
9. Mader S., Nowick A.S. Metastable evaporated thin films of Cu-Ag and Co-Au alloys - II. Kinetics of the transformations // Acta Metallurgica. - 1967. - V. 15, N 2. - P. 215 - 222.
10. Sander W. Messung der Fehlordnungsenergie von Wismut und Galliumschichten bei tiefer Temperatur // Z. Phys. - 1957. - Bd. 147, H3. - S. 361-372.

- II. Weiss B.Z., Tu K.-N., Smith D.A. Application of direct and indirect methods to the study of crystallization of amorphous Cr_5Si_3 // Scripta Metallurgica. - 1987. - V. 21, N 8. - P. 1055-1060.
12. Шкловский В.А. Тепловая неустойчивость фронта фазового превращения при распаде "замороженных" метастабильных состояний // ЖЭТФ. - 1982. - Т. 82, вып. 2. - С. 536-547.
13. Шкловский В.А. Тепловые поверхностные автоволны при фазовых переходах первого рода // Хим. физика. - 1988. - Т. 7, № 2. - С. 271-281.
14. Шкловский В.А., Кузьменко В.М. Взрывная кристаллизация аморфных веществ // УФН. - 1989. - Т. 157, вып. 2. - С. 311-338.
15. Кузьменко В.М., Лазарев Б.Г., Мельников В.И., Судовцов А.И. Критические параметры аморфных металлических плёнок // УФЖ. - 1976. - Т. 21, № 6. - С. 883-903.
16. Batsuura Makoto. Surface-induced crystallization of melt-spun amorphous Fe-rich Fe-Zr alloys // J. Phys. F. - 1985. - V. 15, N 1. - P. 257-262.
17. Wickersham G.E., Bajor G., Greene J.E. Impulse stimulated "explosive" crystallization of sputter deposited amorphous (In, Ga) Sb films // Solid State Commun. - 1978. - V. 27, N 1. - P. 17-20.
18. Krishnaswamy S.V., Messier R., Swab P., Tongson L.L., Vedam K. Explosive crystallization of RF-sputtered amorphous CdTe films // J. Electr. Mater. - 1981. - V. 10, N 3. - P. 433-443.
19. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлаждённых жидкостей. - М.: Наука, 1984. - 232 с.

Ответственный за выпуск А.И.Судовцов

Подписано в печать 11.01.93. Формат 60х84/16. 2,0 печ.л.
2,0 уч.-изд.л. Тираж 100. Заказ № 186.

Харьков-108, ротاپринт ХФТИ АН УССР

465146

AB 27.341

AB 27.341