

## О ПРИРОДЕ КОЛЕБАНИЙ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАЗБАВЛЕННОГО БИНАРНОГО РАСПЛАВА В НАЧАЛЬНОМ ПЕРЕХОДНОМ ПРОЦЕССЕ

*В. Н. Канищев\**

*Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины  
61001, Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 17 июня 2013 г.

Теоретически исследована причина колебаний скорости кристаллизации бинарного расплава, возникающих в начальном переходном процессе, которые были обнаружены ранее в численных экспериментах. В рамках простейшей нестационарной модели направленной кристаллизации в линейном приближении решена задача о диффузии примеси в расплаве, из которого вытягивают кристалл с постоянной скоростью. Показано, что при определенных условиях решение представляет собой суперпозицию двух концентрационных волн: бегущей и стоячей. Введено понятие характерного расстояния направленной кристаллизации бинарного расплава. Установлено, что причиной немоного поведения скорости кристаллизации в начальном переходном процессе, в частности ее затухающих колебаний, является накопление в расплаве примеси, избыточной по отношению к ее распределению в стационарном режиме. Примесь в расплаве накапливается в избытке, когда характерное расстояние направленной кристаллизации начинает превышать характерное расстояние диффузии примеси в расплаве.

DOI: 10.7868/S0044451013120055

Как известно [1], при направленной кристаллизации бинарного расплава превышение так называемой критической скорости роста кристалла,  $V_{cr}$ , приводит к тому, что первоначально гладкая граница раздела жидкой и твердой фаз превращается в ячеистую поверхность. Такое превращение межфазной границы связывают с концентрационным переохлаждением (КП) расплава, в результате которого плоская поверхность раздела становится неустойчивой. Исходя из простых соображений, нетрудно вывести формулу для скорости кристаллизации  $V_c$ , при которой в расплаве появляется зона КП [2]:

$$V_c = \frac{kGD}{(k-1)mC_\infty}. \quad (1)$$

Здесь  $k$  — равновесный коэффициент распределения примеси,  $G$  — градиент температуры вблизи границы раздела фаз,  $D$  — коэффициент диффузии примеси в расплаве,  $m$  — наклон линии ликвидуса на диаграмме состояния данной бинарной системы,

$C_\infty$  — концентрация примеси в расплаве на значительном удалении от межфазной границы.

Одно время величины  $V_{cr}$  и  $V_c$  отождествляли друг другом. Однако анализ устойчивости плоского фронта с учетом поверхностного натяжения расплава на границе с собственным кристаллом показал [3], что существует интервал скоростей затвердевания,  $V_c \leq V \leq V_{cr}$ , когда и КП присутствует, и плоский фронт устойчив. Причем, как свидетельствуют оценки [4], этот интервал может быть довольно значительным. Отличительной чертой вытягивания кристалла из расплава со скоростью в указанных пределах является то, что в начальном переходном процессе скорость роста кристалла ведет себя немонотонно и, в частности, может совершать затухающие колебания. Вопрос о причине, по которой эти колебания возникают, послужил предметом настоящего исследования.

Воспользуемся одномерной нестационарной моделью затвердевания [4], отличающейся от простейшей модели [2] только тем, что в ней отсутствует допущение о стационарности. Если кристалл, находящийся в равновесии со своим расплавом, потянуть в холодную зону с постоянной скоростью  $W$ , то приле-

\*E-mail: kanishchev@isc.kharkov.ua

гающий к кристаллу слой расплава начнет затвердевать или, как говорят, кристалл начнет расти. Надо сказать, что термин «вытягивание кристалла» употреблен здесь лишь для простоты; под ним понимается любой способ достижения направленной кристаллизации. Это может быть, например, последовательное запитывание электрическим током отдельных секций нагревателя, в результате чего кристалл будет расти без каких-либо механических перемещений.

Вследствие постепенного накопления примеси на границе раздела фаз ( $k < 1$ ) скорость затвердевания не сразу достигнет своего стационарного значения  $W$ , а в течение некоего переходного процесса. Поскольку тепло от фронта отводится гораздо быстрее, нежели примесь, а диффузия в твердой фазе протекает гораздо медленнее, чем в жидкой, в отсутствие конвекции зависимость скорости роста кристалла от времени,  $V(t)$ , в переходном процессе практически будет определяться зависимостью концентрации примеси в расплаве от координаты и времени,  $C(x, t)$ . Таким образом, в рамках простейшей модели задача о затвердевании бинарного расплава сводится к чисто диффузионной проблеме.

Используя систему координат, связанную с границей раздела, и переходя к безразмерным переменным

$$\begin{aligned} x &\rightarrow Dx/W, & t &\rightarrow Dt/W^2, & V(t) &\rightarrow WV(t), \\ C(x, t) &\rightarrow (C_\infty/k)[k + (1 - k)C(x, t)], \end{aligned} \quad (2)$$

задачу о диффузии примеси в кристаллизующемся расплаве можно сформулировать в виде [4]

$$C_{xx}(x, t) + V(t)C_x(x, t) = C_t(x, t), \quad (3)$$

$$C_x(0, t) + V(t)[(1 - k)C(0, t) + k] = 0, \quad (4)$$

$$V(t) = 1 - C_t(0, t)/B, \quad (5)$$

$$C(\infty, t) = 0, \quad C(x, 0) = 0, \quad (6)$$

где

$$B = \frac{kGD}{(k - 1)mWC_\infty}. \quad (7)$$

Здесь индексы « $x$ » и « $t$ » обозначают частные производные концентрации соответственно по координате и времени. Уравнение (3) описывает диффузию примеси в расплаве, который надвигается на неподвижную границу со скоростью  $V(t)$ . Соотношение (4) представляет собой условие баланса примеси на фронте кристаллизации. Выражение (5) означает, что скорость перемещения фронта зависит как от скорости вытягивания кристалла, так и от скорости

изменения концентрации примеси на границе раздела.

Сравнивая формулы (1) и (7), можно заметить, что  $B = V_c/W$ . Следовательно, коэффициент  $B$  можно рассматривать как величину, характеризующую степень КП расплава. Кстати, условие  $B < 1$  — не что иное, как известный в теории и практике выращивания кристаллов из расплава критерий КП.

Задача (3)–(6) не линейна, но для практически важного случая больших значений времени ее можно линеаризовать, положив

$$C(x, t) = e^{-x} + C_1(x, t), \quad (8)$$

где  $e^{-x}$  — распределение примеси, которое устанавливается в расплаве при достижении стационарного режима кристаллизации, а  $|C_1(x, t)| \ll e^{-x}$ . Подставив выражение (8) в систему уравнений (3)–(6) и оставив члены только первого порядка малости, придем к задаче

$$C_{1xx}(x, t) + C_{1x}(x, t) - e^{-x}V_1(t) = C_{1t}(x, t), \quad (9)$$

$$C_{1x}(0, t) + (1 - k)C_1(0, t) + V_1(t) = 0, \quad (10)$$

$$V_1(t) = -C_{1t}(0, t)/B, \quad (11)$$

$$C_1(\infty, t) = 0, \quad C_1(x, 0) = -e^{-x}, \quad (12)$$

которая сравнительно просто решается методом преобразования Лапласа. Соответствие оригинала и образа ее решения можно представить как  $F(x, t) \rightarrow f(x, p)$ , где

$$F(x, t) = \frac{1}{k} e^{t/4} [e^{-x} + C_1(x, t)], \quad (13)$$

$$f(x, p) = \frac{g(x, p)}{(p - 1/4)(p + 2\alpha\sqrt{p} + \beta)}, \quad (14)$$

$p$  — параметр преобразования Лапласа,

$$g(x, p) = (B - 1)e^{-x/2}e^{-x\sqrt{p}} + e^{-x},$$

$$\alpha = \frac{1}{2}(B - 1), \quad \beta = B \left( k - \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{4}.$$

Раскладывая функцию  $f(x, p)$  на простейшие дроби и переходя к оригиналу по таблицам [5], получим точное решение задачи (9)–(12) в виде суммы, состоящей из семнадцати слагаемых и включающей набор дополнительных функций ошибок от восьми различных аргументов. Ввиду полного отсутствия наглядности это выражение пригодно разве что только для построения графиков.

В точке  $x = 0$  решение упрощается, а за счет дифференцирования по времени довольно компактно выглядит добавка к скорости кристаллизации [6]:

$$V_1(t) = -\frac{ke^{-t/4}}{z_1 - z_2} \times [z_1 e^{z_1^2 t} \operatorname{erfc}(-z_1 \sqrt{t}) - z_2 e^{z_2^2 t} \operatorname{erfc}(-z_2 \sqrt{t})], \quad (15)$$

где  $z_{1,2} = -\alpha \pm \sqrt{\alpha^2 - \beta}$ . Крайне простой вид решение задачи (9)–(12) приобретает в случае  $B = 1$ :

$$C_1(x, t)|_{B=1} = -e^{-x-kt}, \quad (16)$$

что лишний раз подчеркивает некую пороговость значения  $B = 1$ .

Между тем, применив линейный подход к задаче, разумно прибегнуть к еще одному упрощению — асимптотическому разложению ее решения. Весьма подходящим для наших целей является пример такого упрощения в случае колебаний фронта кристаллизации.

Чтобы узнать, как ведет себя функция  $C_1(x, t)$  при  $t \rightarrow \infty$ , обратимся к известной теореме о взаимном соответствии асимптотических разложений образа и оригинала [7]. Функция  $f(x, p)$  имеет четыре особенности:  $p_1 = z_1^2$ ,  $p_2 = z_2^2$ ,  $p_3 = 0$  и  $p_4 = 1/4$ . Из них на комплексной плоскости точка  $p = 1/4$  оказывается самой правой, т. е. поведением функции  $f(x, p)$  в окрестности этой точки будет определяться поведение функции  $F(x, t)$  при  $t \rightarrow \infty$ . Легко убедиться, что при  $p \rightarrow 1/4$  функция  $f(x, p)$  ведет себя как  $e^{-x}[k(p - 1/4)]^{-1}$ . Сравнивая оригинал этого изображения с  $F(x, t)$ , приходим к выводу, что на фоне особенности  $p = 1/4$  интересующая нас добавка к стационарному решению не различима. Поэтому выделим эту особенность, представив  $f(x, p)$  в виде суммы:

$$f(x, p) = f_0(x, p) + f_1(x, p). \quad (17)$$

Можно так же установить, что в окрестности точки  $p = 1/4$  поведение функции  $f_0(x, p)$  ничем не отличается от поведения  $f(x, p)$ . Тогда естественно заключить, что асимптотическому поведению  $C_1(x, t)$  при  $t \rightarrow \infty$  отвечает асимптотическое поведение  $f_1(x, p)$  при стремлении  $p$  к нулю,  $p_1$  или  $p_2$  в зависимости от того, какая из этих точек окажется правее остальных, что, в свою очередь, зависит от конкретных значений  $k$  и  $B$ .

Для типичного значения  $k = 0.5$  точки  $p_1$  и  $p_2$  одинаково отстоят от нуля вправо, если  $B < B_s$  [6], где

$$B_s = k + 0.5 - \sqrt{(k + 0.5)^2 - 0.5}. \quad (18)$$

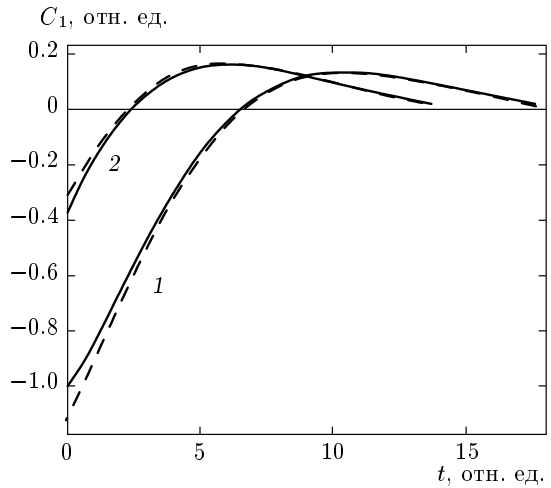


Рис. 1. Временные зависимости концентрации примеси  $C_1$  на фронте кристаллизации ( $x = 0$ ) (кривые 1) и на расстоянии от фронта  $x = 1$  (2) для  $k = 0.5$ ,  $B = 0.2$ . Сплошные линии — точные решения линейризованной задачи, штриховые — их асимптотические разложения

Следуя упомянутой выше теореме, разложим функцию  $f_1(x, p)$  в окрестности каждой из точек  $p_1, p_2$  и разложения сложим. Переходя затем к оригиналу и избавляясь от мнимых частей, получим приближенное выражение для  $C_1(x, t)$ , пригодное для  $t \gg 1$ :

$$C_{1a}(x, t) = A_0 e^{-\gamma t} \left[ (B - 1) e^{-(1-B/2)x} \times \sin(sx + \omega t + \varphi_0) + e^{-x} \sin(\omega t + \varphi_0) \right]. \quad (19)$$

Здесь

$$A_0 = 2(1 + 4\beta) [B(4\alpha - 4\beta - 1) \sin \varphi_0]^{-1},$$

$$\gamma = B(k - \alpha), \quad s = \sqrt{\beta - \alpha^2}, \quad \omega = 2\alpha s,$$

$$\varphi_0 = \operatorname{arctg} \frac{s(1 + 4\beta)}{\alpha(1 - 4\beta)}.$$

Сравнение графиков функций  $C_1(x, t)$  и  $C_{1a}(x, t)$  показывает (рис. 1), что они практически сливаются при выполнении условия  $t \gg 1$ .

Из формулы (19) видно, что в пределе при  $t \rightarrow \infty$  для некоторых значений параметров решение задачи о диффузии примеси в расплаве, из которого вытягивают кристалл с постоянной скоростью, представляет собой суперпозицию двух концентрационных волн. Обе они затухающие как по времени, так и по расстоянию. Первая из них бегущая — ее длина  $\lambda = 2\pi/s$ , период

$$T_s = \frac{2\pi}{(1 - B)\sqrt{B(k - B/4)}}, \quad (20)$$

скорость распространения  $v = 1 - B$ . Вторая волна — стоячая с узлом на бесконечности и пучностью в нуле. Заметим, что представленные здесь результаты получены в системе координат, движущейся вместе с фронтом кристаллизации. Поэтому профиль той же «стоячей» волны перемещается вдоль неподвижного расплава с переменной скоростью  $V(t)$ .

Подставляя соотношение (19) в (11), получим приближенное выражение для добавки к скорости кристаллизации [6]:

$$V_{1a}(t) = -\frac{2k}{\sin \varphi_v} e^{-\gamma t} \sin(\omega t + \varphi_v), \quad (21)$$

где  $\varphi_v = \arctg(s/\alpha)$ . Видно, что при определенных условиях фронт кристаллизации ведет себя подобно затухающему гармоническому осциллятору. Насколько далеки друг от друга в общем случае движения фронта кристаллизации и обычного осциллятора, можно понять из приведенных ниже фазовых траекторий динамической системы «направленно кристаллизующийся бинарный расплав».

Хотя наша система распределенная и не автономная, зная решение задачи, такие траектории можно построить для любой точки системы, в том числе и для самой характерной ее точки  $x = 0$ . Граничное условие (10) связывает три величины,  $C_1(0, t)$ ,  $C_{1x}(0, t)$  и  $V_1(t)$ . Откладывая на диаграмме две из них, получим точку, изображающую некое состояние всей системы. При первом рассмотрении наиболее подходящими для наших целей являются величины  $C_1(0, t)$  и  $-C_{1x}(0, t)$ , которые для удобства обозначим как  $C_{10}$  и  $-C_{1x0}$ . Первая из них пропорциональна потоку примесных частиц, отесняемых в расплав фронтом кристаллизации. Вторая пропорциональна потоку частиц, которые отводятся от фронта в расплав за счет диффузии. Очевидно, соотношением этих потоков и будет определяться характер зависимости  $C_{10}(-C_{1x0})$ .

Все траектории  $C_{10}(-C_{1x0})$  заканчиваются в точке устойчивого равновесия  $(0, 0)$ . И хотя начинаются они в точке  $(-1, -1)$ , с учетом выражения (8) понятно, что доверия заслуживают лишь те их участки, которые проходят недалеко от положения равновесия  $(0, 0)$ . Задача облегчается тем, что необычное поведение системы кристалл–расплав наблюдается как раз вблизи стационарного режима кристаллизации. Примем для простоты  $k = 0.5$ , а параметр  $B$  будем последовательно уменьшать от нескольких единиц до нескольких десятых, что в реальном эксперименте будет означать увеличение скорости вытягивания от значений  $W < V_c$  до значений, превышающих величину  $V_c$  в несколько раз.

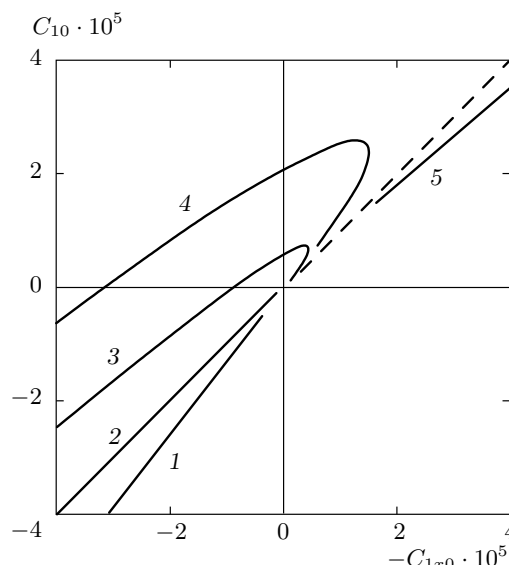


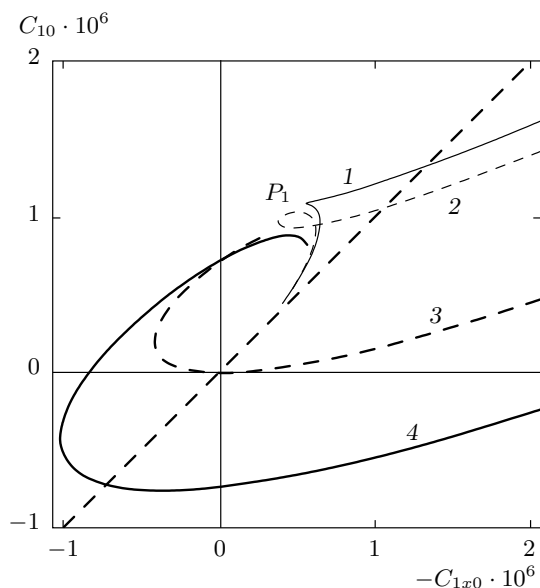
Рис. 2. Зависимости концентрации примеси в расплаве на границе раздела,  $C_{10}$ , от градиента концентрации примеси в расплаве на границе раздела,  $C_{1x0}$ , заданные в параметрическом виде (фазовые траектории) для  $k = 0.5$  и  $B = 1.2$  (1), 1 (2), 0.96 (3), 0.94 (4), 0.65 (5)

На рис. 2 показаны графики зависимости  $C_{10}(-C_{1x0})$ , демонстрирующие переход от случая  $B > 1$  (кривая 1) к случаю  $B < 1$  (кривая 3). Фазовые траектории в этих случаях стремятся к устойчивому узлу  $(0, 0)$  с противоположных сторон. Согласно выражению (16), траектория  $C_{10}(-C_{1x0})$  при  $B = 1$  представляет собой прямую линию 2, совпадающую по направлению с биссектрисой первого квадранта фазовой плоскости (штрихи), и является, таким образом, разделяющей движения рассматриваемой системы на монотонные и немонотонные.

С уменьшением параметра  $B$  амплитуда кривых  $C_{10}(-C_{1x0})$  быстро растет (линия 4 на рис. 2). При значениях  $B \approx 0.7$  график заходит в область, расположенную ниже биссектрисы (кривая 5 на рис. 2), но окончательный его участок по-прежнему остается выше биссектрисы. При дальнейшем уменьшении  $B$  конечная часть траектории изгибается таким образом, что на ней образуется точка возврата (точка  $P_1$  на кривой 1 рис. 3). Параметры  $B_1, t_1$  этой точки удовлетворяют системе уравнений

$$(1 - k)C_{10} = -C_{1x0}, \quad (1 - k)C_{10t} = -C_{1x0t}, \quad (22)$$

а с учетом выражения (10) удовлетворяют также системе

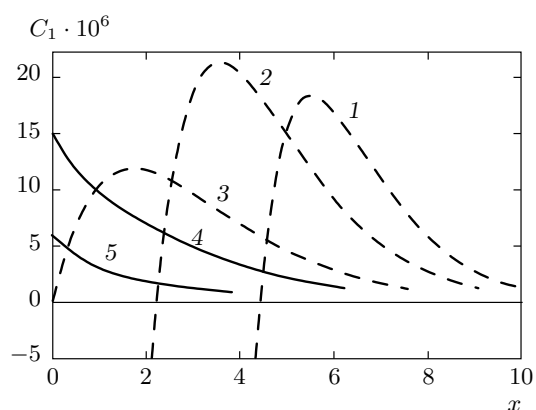


**Рис. 3.** Образование петли фазовой траекторией при  $k = 0.5$  и последовательном уменьшении величины параметра  $B$ :  $B = 0.5665$  (1);  $0.5643$  (2);  $0.5571$  (3);  $0.5532$  (4).  $P_1$  — первая точка возврата ( $t_1 = 31.06$ )

$$V_1 = 0, \quad V_{1t} = 0. \quad (23)$$

Рисунок 3 служит иллюстрацией того, как при последовательном уменьшении величины  $B$  образуется фазовая траектория с дополнительным витком вокруг узла  $(0,0)$ . Сначала точка возврата превращается в петлю (кривая 2). Разрастаясь и одновременно приближаясь к началу координат, петля касается его своим нижним краем (кривая 3). Затем нижний край петли опускается ниже точки  $(0,0)$ , в результате чего петля разрывается. Она все больше охватывает начало координат (кривая 4), а ее окончательный участок извивается настолько, что уже дважды заходит в область ниже биссектрисы. Наконец, образуется траектория, на последнем участке которой появляется точка возврата  $P_2$  с параметрами  $(B_2, t_2)$ . Заметим, что во всей этой последовательности фазовая кривая остается как бы закрепленной в точках  $(-1, -1)$  и  $(0,0)$ . Виток же рождается внутри нее путем образования петли, ее разрастания и разрыва.

Дальнейшее уменьшение величины  $B$  приводит к аналогичной последовательности фазовых картин: возникает петля, она расширяется и разрывается, на окончательном ее участке появляется дополнительная извилина, образуется очередная точка возврата. Параметры точек возврата  $(B_n, t_n)$ , где  $n = 1, 2, \dots$  (см. таблицу), удовлетворяют системе уравнений



**Рис. 4.** Распределения примеси  $C_1$  в расплаве по истечении времени  $t$  после начала вытягивания кристалла при  $k = 0.5$  и  $B = 0.95$ :  $t = 9$  (1), 14 (2), 18 (3), 21 (4), 26 (5)

(23) и, благодаря сравнительной простоте выражения (15), легко находятся графическим методом.

Представленные в таблице данные говорят о том, что с увеличением номера  $n$  последовательность значений  $B_n$  стремится к величине  $B_s$ , определяемой выражением (18). Действительно, для  $k = 0.5$  имеем  $B_s \approx 0.293$ , что близко к значению  $B_{109} = 0.299$ . Сам за себя говорит и результат сравнения величины  $T_s|_{B=B_s} = 25.1327$ , рассчитанной по формуле (20), с промежутком между 110-й и 109-й точками возврата  $\Delta t_{109} = 25.1304$ .

Таким образом, в случае направленной кристаллизации бинарного расплава величина  $B_s$  играет такую же роль, какую играет критическое затухание в случае гармонического осциллятора. При переходе из области параметров  $B > B_s$  в область  $B < B_s$  апериодическое движение фронта кристаллизации сменяется на колебательное, т.е. устойчивый узел на фазовой плоскости превращается в устойчивый фокус. Налицо и принципиальное различие в динамике двух систем. Как известно [8], до перехода в колебательный режим осциллятор не совершает ни одного полного колебания. В случае же направленной кристаллизации изображающая точка на фазовой плоскости, прежде чем устремиться к устойчивому узлу при  $B > B_s$ , может обернуться вокруг него любое число раз, и столько же колебаний совершит фронт кристаллизации.

Очевидно, чтобы разобраться, как в чисто диффузионной, линейной и полубесконечной среде могут возникать концентрационные волны, одних наблюдений за ее границей недостаточно. Поэтому проследим за изменениями, которые в переходном

Таблица. Параметры некоторых точек возврата на фазовых траекториях  $C_{10}(-C_{1x0})$  для  $k = 0.5$ 

	$n$					
	1	2	3	8	33	109
$B_n$	0.567	0.461	0.416	0.349	0.310	0.299
$\Delta B_n$	0.106	0.0444	0.0248	0.00520	0.000432	0.0000485
$t_n$	31.1	56.4	81.1	206	833	2743
$\Delta t_n$	24.45	24.71	24.84	25.034	25.119	25.1304

Примечание:  $n$  — номер точки;  $B_n$  и  $t_n$  — соответственно значения коэффициента  $B$  и времени  $t$ , при которых появляется  $n$ -я точка возврата;  $\Delta B_n = B_n - B_{n+1}$ ;  $\Delta t_n = t_{n+1} - t_n$ .

процессе направленной кристаллизации претерпевают кривые распределения примеси в расплаве. Примем, как и прежде,  $k = 0.5$  и ограничимся случаями  $B = 1 - \varepsilon$ , где  $0 < \varepsilon \ll 1$ , и  $B \ll 1$  (соответственно рис. 4 и 5). Для области значений  $B < 1$  эти случаи являются не только предельными, но и достаточно типичными.

Легко установить, что при  $B > 1$  значения функции  $C_1(x)$  всегда отрицательны. При  $B < 1$ , начиная с некоторого момента, кривая  $C_1(x)$  пересекает ось абсцисс, и со временем точка пересечения приближается к границе раздела (кривые 1, 2 на рис. 4). Происходит накопление примеси в расплаве, избыточной по отношению к распределению примеси в стационарном режиме. Количество избыточной примеси в расплаве максимально, когда точка пересечения линий  $C_1(x)$  и  $x = 0$  достигает начала координат (кривая 3 на рис. 4 и кривая 1 на рис. 5). Благодаря добавке к стационарному распределению система проскакивает положение равновесия.

Нетрудно показать, что момент появления в расплаве зоны концентрационного переохлаждения,  $t = t_c$ , определяется равенством

$$C_{1x}(0, t_c) = 1 - B.$$

Для конечного значения  $t_c$  это равенство выполняется при  $B < 1$ . Получается, что КП расплава и немонотонное поведение скорости кристаллизации в переходном процессе связаны между собой только тем, что возникают при одном и том же условии  $B < 1$ . Начало накопления избыточной примеси всегда опережает момент возникновения в расплаве зоны КП, причем опережение тем значительнее, чем меньше величина  $B$ .

Если между указанными явлениями нет никакой связи, критерий перехода к немонотонному поведению скорости кристаллизации должен иметь иной

вид, нежели  $W > V_c$ . Используя входящие в формулу (7) коэффициенты, аналогичное неравенство можно составить из величин  $R_C$  и  $R_D$ , где  $R_D = D/W$  — характерное расстояние диффузии, а

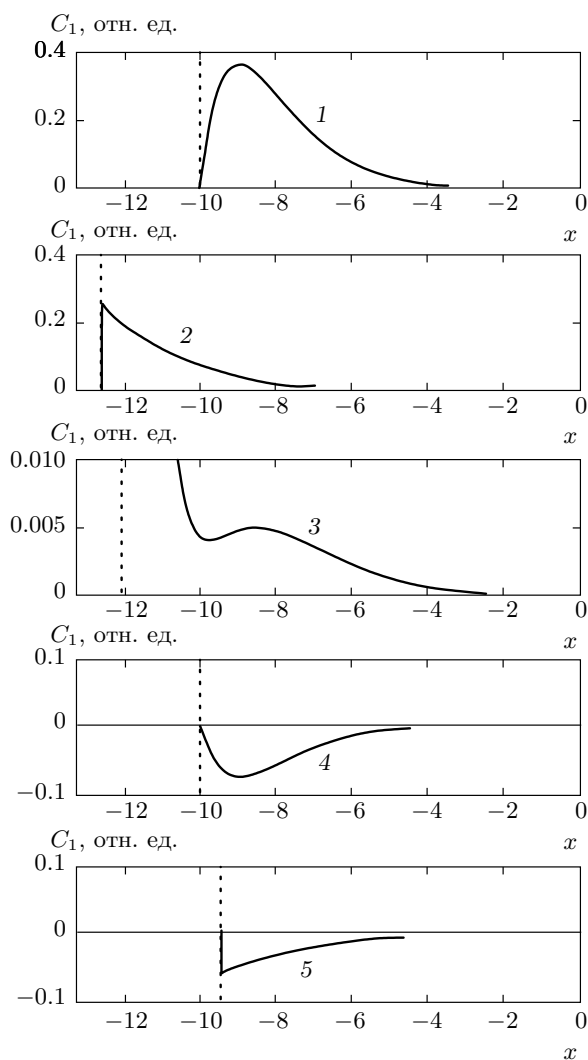
$$R_C = \frac{(k-1)mC_\infty}{kG} \quad (24)$$

— некое расстояние, физический смысл которого нетрудно выяснить.

Если потянуть кристалл из расплава, то вследствие перераспределения примеси граница раздела из положения, отвечающего изотерме  $T_1 = T_0 + mC_\infty$ , в течение переходного процесса переместится в положение, отвечающее изотерме  $T_2 = T_0 + mC_\infty/k$ . Здесь  $T_0$  — точка плавления чистого вещества,  $C_\infty$  и  $C_\infty/k$  — значения концентрации примеси на границе соответственно в начальном и стационарном режимах кристаллизации. Расстояние между изотермами  $T_1$  и  $T_2$  в температурном поле  $T = T_0 + Gx$  и есть величина  $R_C$ . По аналогии с диффузией эту величину естественно назвать характерным расстоянием направленной кристаллизации бинарного расплава. Здесь нет даже необходимости уточнять, какой это процесс, начальный или конечный, поскольку после прекращения вытягивания кристалла граница раздела возвратится в исходное положение, пройдя при этом то же самое расстояние.

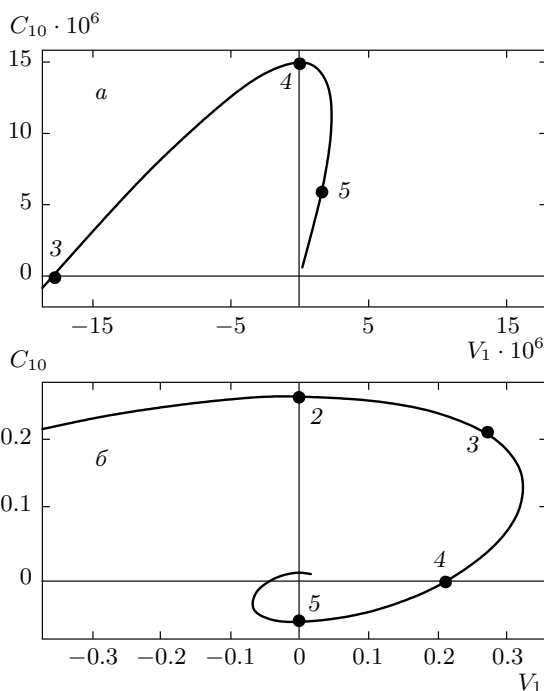
Как и концентрация примеси на границе раздела, характерное расстояние диффузии и характерное расстояние направленной кристаллизации в начальном переходном процессе зависят от времени. В линейном приближении и безразмерных величинах эти величины соответственно выражаются как  $r_D = 1 - V_1$  и

$$r_C = \frac{1 + C_{10}}{B}. \quad (25)$$



**Рис. 5.** Положения границы раздела (штрихи) и распределения примеси  $C_1$  в расплаве по истечении времени  $t$  после начала вытягивания кристалла при  $k = 0.5$  и  $B = 0.1$ :  $t = 8$  (1), 13.7 (2), 17 (3), 24 (4), 29.7 (5).  $x = 0$  — положение границы раздела до начала вытягивания

В терминах указанных величин формулировка критерия перехода к немонотонному поведению скорости кристаллизации приобретает наглядное содержание. Пока характерное расстояние направленной кристаллизации не превышает характерного расстояния диффузии, примесь в расплаве успевает перераспределиться таким образом, что накапливается без избытка. Тогда скорость кристаллизации в начальном переходном процессе монотонно приближается к своему стационарному значению. Как только характерное расстояние кристаллизации начина-



**Рис. 6.** Зависимости концентрации примеси в расплаве на границе раздела  $C_{10}$  от скорости кристаллизации  $V_1$  (фазовые траектории) при  $k = 0.5$  и  $B = 0.95$  (а), 0.1 (б). Точки на кривых соответствуют следующим моментам времени: а —  $t = 18$  (3), 21 (4), 26 (5); б —  $t = 13.7$  (2), 17 (3), 24 (4), 29.7 (5)

ет превышать характерное расстояние диффузии, появляется избыток примеси в расплаве и скорость кристаллизации становится немонотонной функцией времени.

Весомым подспорьем при анализе кривых  $C_1(x)$  служат фазовые траектории  $C_{10}(V_1)$  (рис. 6). Дело в том, что скорость  $V_1$  в составе источника примеси  $-e^{-x}V_1(t)$  входит в уравнение диффузии (9). Учет различных факторов, влияющих на характер распределения примеси в расплаве, показывает, что если вблизи границы раздела преобладает эффект оттеснения примеси фронтом кристаллизации, то на расстояниях, сравнимых с характерным расстоянием диффузии, определяющим становится действие указанного источника.

При движении изображающей точки по фазовой кривой рис. 6а из положения 3 в положение 4, а если кратко, то на участке 3–4, интенсивность источника  $-e^{-x}V_1(t)$  убывает до нуля. В то же время количество оттесненной фронтом примеси возрастает до максимального значения. В соответствии с этим

меняется и характер распределения примеси в расплаве (кривые 3, 4 на рис. 4). Переход такого типа присущ системе независимо от значения параметра  $B$ , меньшего единицы. Это видно, например, из кривых 1, 2 на рис. 5 и отвечающего им участка 1–2 фазовой траектории на рис. 6б. Точка 1 на рис. 6б не показана, но ее расположение легко представить по сопряженной ей точке 4 того же рисунка.

Достигнув максимума, концентрация примеси на границе начинает снижаться, так как отток примеси от границы начинает преобладать над ее поступлением в расплав. Характер последующей за этим стадии существенно зависит от величины параметра  $B$ . При  $B \approx 1$  (кривая 5 на рис. 4) концентрация избыточной примеси стремится к своему равновесному распределению  $C_1 = 0$  практически по экспоненциальному закону, так как влияние источника здесь (точка 5 на рис. 6а) незначительно. Иная картина наблюдается при  $B \ll 1$  (рис. 5).

В отличие от рис. 4, где начало координат совпадает с границей раздела, кривые на рис. 5 для большей наглядности изображены в системе координат, связанной с температурным полем ростовой печи. Начальное положение границы раздела,  $x = 0$ , на рис. 5 отнесено к изотерме  $T_1 = T_0 + mC_\infty$ , а положение границы в момент времени  $t$  рассчитано с учетом формулы (25).

Действие отрицательного источника примеси на участке 2–4 фазовой траектории на рис. 6б приводит к тому, что на графике  $C_1(x)$  образуется локальный минимум (кривая 3 на рис. 5), который постепенно приобретает форму глубокой впадины (кривая 4 на рис. 5). Взаимное превращение графиков 4, 5 на рис. 5 с точностью до наоборот аналогично взаимопревращению графиков 1, 2 того же рисунка за исключением малой, но в то же время существенной, детали.

Образовавшийся незадолго до момента достижения максимального значения  $V_1$  локальный максимум на кривой распределения примеси (график 3 на рис. 5) оказывается весьма устойчивым образованием. Его амплитуда затухает, но остается неотрицательной на протяжении всего переходного процесса. С течением времени максимум перемещается в сторону расплава, представляя собой, таким образом, гребень концентрационной волны. Для кривых 4 и 5 на рис. 5, например, его местоположение соответствует координатам 15.1 и 21.3.

На втором витке спирали появляется второй гребень концентрационной волны и т. д. Поскольку при  $B \ll 1$  условие  $B < B_s$  выполняется, представленные на рис. 5 кривые хорошо описываются асим-

птотической формулой (19). В зависимости от значения  $B$ , лежащего в интервале  $B_s < B < 1$ , на кривой  $C_1(x)$  может появиться любое количество локальных максимумов. Если  $B$  немного больше  $B_1$ , то это число равно нулю, а при  $B < B_1$  оно примерно равно номеру точки возврата (см. таблицу).

По поводу экспериментального обнаружения рассмотренных в настоящем исследовании колебаний можно сказать следующее. Используя типичные значения параметров [2]  $k = 0.5$ ,  $m = -3$  К/ат.%,  $C_\infty = 1\%$ ,  $G = 10$  К/см,  $D = 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с, по формулам (1) и (24) соответственно получим  $V_c = 1.2$  мм/ч и  $R_C = 3$  мм. Тогда, согласно рис. 5, при скорости вытягивания кристалла из расплава  $W = 12$  мм/ч амплитуда первых колебаний границы раздела составит несколько десятых миллиметра, что вполне наблюдаемо при современном уровне видеотехники. Следовательно, проблема состоит лишь в том, удастся ли достичь столь больших концентрационных переохлаждений без нарушения гладкости границы раздела. Чтобы ответить на этот вопрос, имеющихся знаний о явлении КП пока недостаточно. Можно ожидать, что существенную роль в пополнении этих знаний как раз сыграют наблюдения за фронтом кристаллизации в переходных процессах.

## Выводы

1. Немонотонное поведение скорости кристаллизации в начальном переходном процессе при вытягивании кристалла из расплава с постоянной скоростью обусловлено накоплением в расплаве примеси, избыточной по отношению к ее распределению в стационарном режиме. Избыток примеси в расплаве появляется, когда характерное расстояние направленной кристаллизации начинает превышать характерное расстояние диффузии примеси в расплаве.
2. Аперiodическое движение фронта кристаллизации сменяется его затухающими колебаниями, когда характерное расстояние направленной кристаллизации превышает характерное расстояние диффузии в несколько раз.
3. Возникновение затухающих колебаний скорости кристаллизации в начальном переходном процессе сопровождается появлением в расплаве бегущей и стоячей затухающих концентрационных волн.

Автор выражает благодарность В. В. Яновскому за полезные советы и обсуждение полученных в настоящем исследовании результатов.



## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Тиллер, *Теория и практика выращивания кристаллов*, Металлургия, Москва (1968).
2. W. A. Tiller, J. W. Rutter, K. A. Jackson et al., *Acta Met.* **1**, 428 (1953).
3. W. W. Mullins and R. F. Sekerka, *J. Appl. Phys.* **35**, 444 (1964).
4. S. V. Barannik and V. N. Kanishev, *Crystallogr. Rep.* **54**, 1268 (2009).
5. В. А. Диткин, А. П. Прудников, *Справочник по операционному исчислению*, Высшая школа, Москва (1965).
6. С. В. Баранник, В. Н. Канищев, *Кристаллография* **55**, 935 (2010).
7. Г. Дёч, *Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и z-преобразования*, Наука, Москва (1971).
8. А. А. Андронов, А. А. Витт, С. Э. Хайкин, *Теория колебаний*, Физматгиз, Москва (1959).

**Поправка** К статье В. Н. Канищева «О природе колебаний фронта кристаллизации разбавленного бинарного расплава в начальном переходном процессе» (ЖЭТФ **144**, 1165 (2013))

В статье допущена ошибка, состоящая в том, что графики зависимостей величины  $C_1(0, t)$  от  $-C_{1x}(0, t)$  и от  $V_1(t)$  (для краткости обозначенные соответственно как  $C_{10}(-C_{1x0})$  и  $C_{10}(V_1)$ ) названы фазовыми траекториями динамической системы «направленно кристаллизующийся бинарный расплав». На самом деле параметрические кривые  $C_{10}(-C_{1x0})$  и  $C_{10}(V_1)$  представляют собой лишь некоторые проекции бесконечномерной линии (истинной фазовой траектории упомянутой системы) на двумерную плоскость. Поэтому под использованными в статье терминами «фазовая траектория», «фазовая плоскость» и «фазовая картина» следует понимать проекции соответственно фазовой траектории, фазовой плоскости и фазовой картины на плоскости  $(C_{10}, C_{1x0})$  или  $(C_{10}, V_1)$ . Аналогичное замечание относится к изображенным на рисунках точкам возврата, петлям, узлам и фокусам. Это особенности не фазовых кривых, а их проекций. Тем не менее указанная ошибка несколько не влияет на полученные в работе результаты и сделанные в ней выводы.