

## ОСЦИЛЛЯЦИИ ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ

В.Г.Мягков

Институт физики им.Л.В.Киренского Сибирского отделения РАН  
660036 Красноярск, Россия

Поступила в редакцию 26 мая 2000 г.

Обнаружены релаксационные осцилляции фронта кристаллизации в градиентном температурном поле адсорбированной воды на металлической пленке, осажженной на стеклянной подложке. Металлическая пленка играет важную роль в теплоотводе от фронта кристаллизации и определяет появление осцилляций. Предлагается возможный механизм формирования осцилляций. Показано, что обнаруженные осцилляции аналогичны осцилляциям фронта самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

PACS: 61.90.+d, 64.70.Dv

В последние годы существует устойчивый интерес к исследованию развития морфологических нестабильностей и дендритному росту при кристаллизации [1–3]. Анализ линейной устойчивости, проведенный в ставшей классической работе [4], не предусматривает, однако, периодического изменения скорости кристаллизации  $v_f$ , которым можно объяснить появление полосовой структуры (banded structure). Эта структура часто наблюдается в металлических сплавах при больших скоростях охлаждения [5, 6]. Она состоит из двух последовательно чередующихся подзон, обладающих различной микроструктурой и расположенных параллельно фронту кристаллизации (ФК). Типичный период полосовой структуры порядка 1 мк. В работе [7] теория стабильности ФК была расширена в предположении, что коэффициент распределения  $k_E$  зависит от скорости  $v_f$ . Когда функция  $k_E(v_f)$  сильно зависит от величины  $v_f$ , теория предсказывает появление осциллирующих нестабильностей ФК для больших значений  $v_f$ . Дальнейшее развитие теории, объясняющей существование осциллирующих нестабильностей ФК, получено в работах [8, 9]. В работах [9] учтена диффузия скрытой теплоты, освобождающейся на фронте кристаллизации. Главным результатом работы является вывод, что природой образования полосовой структуры являются осцилляции ФК, которые возникают с уменьшением скорости  $v_f$  ниже критической  $v_c$ . Для значений скорости  $v_f$ , близких к  $v_c$ , амплитуда осцилляций  $\lambda$  растет как  $\lambda \sim \sqrt{v_c - v_f}$ , затем с уменьшением  $v_f$  осцилляции ФК развиваются в релаксационные осцилляции. Дальнейшее уменьшение скорости  $v_f$  приводит к каскаду последовательных бифуркаций удвоения периода по Фейгенбауму и далее к хаотическим осцилляциям. При этом длина волны осцилляций  $\lambda$  сравнима с температурной длиной волны

$$\lambda \sim \sqrt{K_T \tau_{osc}}, \quad (1)$$

где  $\tau_{osc}$  – период осцилляций и  $K_T$  – коэффициент температуропроводности.

В работе [10] предсказаны осциллирующие нестабильности в быстрой направленной кристаллизации бинарных сплавов в рамках фазово-полевой модели.

В общем классе явлений с движущимися границами, известных как задачи Стефана, лишь немногие обладают осциллирующими нестабильностями фронта. К числу

последних относится существование автоколебательных режимов фронта взрывной кристаллизации [11] и фронта самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [12]. Линейный анализ тепловой устойчивости стационарных режимов, проведенный в работах [13, 14], определил области существования автоколебательных режимов фронта взрывной кристаллизации. В работе [14] определена длина волны осцилляций  $\lambda$  фронта взрывной кристаллизации

$$\lambda = 6.1K_T/v_f, \quad (2)$$

Ранее аналогичные задачи решены для фронта СВС. В работе [15] дана оценка волны осцилляции

$$\lambda \sim 10K_T/v_f. \quad (3)$$

Близкое значение величины  $\lambda$  получено в работе [16]:

$$\lambda = 2\pi K_T/v_f. \quad (4)$$

Для фронта СВС и фронта взрывной кристаллизации численные решения, проведенные в работах [14–16], показывают, что при уменьшении температуры образца  $T_S$  и приближении ее к температуре инициирования  $T_0$  осцилляции испытывают также последовательность удвоения периода. Так как среднюю скорость  $v_f$  ФК можно определить как  $v_f = \lambda/\tau_{osc}$ , то выражения (1) – (4) совпадают с точностью до постоянного множителя и отражают общий для всех рассмотренных явлений тепловой механизм распространения осциллирующих нестабильностей.

Известно, что вода при нормальном давлении кристаллизуется в гексагональную фазу ( $1h$ ). В зависимости от давления и температуры существуют 12 полиморфных модификаций льда и по крайней мере 2 аморфные модификации, см. например, [16, 17]. Исследования фазового состава конденсированной воды на охлажденные подложки показывают, что аморфная фаза формируется при нормальном давлении при температурах ниже 113 К [18].

Данная работа посвящена экспериментальному доказательству существования осцилляций ФК адсорбированной воды. Образцы представляли собой пленки металла (никель, олово) толщиной порядка 30 – 50 нм, осажденные на стеклянные подложки толщиной  $\sim 0.18$  мм с линейными размерами  $\sim 5 \times 15$  мм. Полученные образцы помещались в градиентное температурное поле при нормальном давлении и влажности. С понижением температуры образца слой адсорбированной воды из комнатной атмосферы появлялся на подложке. Со стороны образца, имеющего низкую температуру, образовывался ФК, который двигался в автоколебательном режиме (рис.1). Вначале, когда скорость охлаждения и скорость ФК были достаточно большими, период и длина осцилляций были незначительными, и движение носило хаотический характер. При приближении ФК к положению с температурой  $T = 273$  К его движение приобретало пульсирующий режим и распространение носило явно выраженный релаксационный характер. При этом период осцилляций делится на быструю и медленную части. В первой части фронт скачком со скоростью порядка  $\sim 0.1$  м/с переходит из одного в другое положение, затем, во второй части, следует остановка, которая связана с дальнейшим охлаждением образца перед фронтом. После этого происходит следующий скачок и так далее (рис.1). Время скачка  $\tau_j$  значительно меньше времени остановки  $\tau_0$  ( $\tau_j \ll \tau_0$ ). Поэтому период осцилляций  $\tau_{osc} = \tau_0 + \tau_j$

определяется временем останковки  $\tau_0$ . При приближении ФК к положению, имеющему температуру, равную температуре плавления  $T_M = 273\text{ K}$ , увеличивается не только длина волны (рис.1), но и период осцилляций  $\tau_{osc}$ , которые, вероятно, определены удвоением периода. Данные осцилляции наблюдаются визуально или под небольшим увеличением.

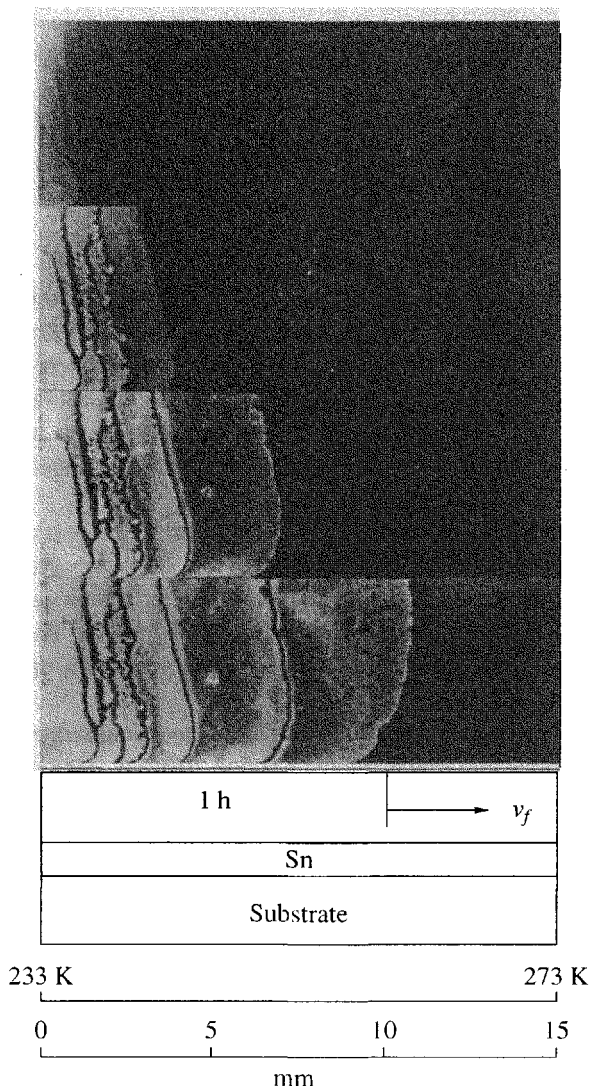


Рис.1. Последовательные стадии формирования осцилляций фронта кристаллизации адсорбированной воды на поверхности пленки олова толщиной  $\sim 40\text{ nm}$ , осажденной на стеклянную подложку

Возможны два сценария развития осциллирующих нестабильностей ФК при затвердевании адсорбированной воды на стеклянной поверхности, покрытой металлической пленкой. В первом осцилляции возникают при движении ФК из жидкой фазы, и длина осцилляций определяется выражением (1). Скорость фронта во время скачка сравнима со скоростью фронта, наблюдаемой при взрывной кристаллизации

[11]. Поэтому можно предположить второй механизм появления осциллирующих нестабильностей при кристаллизации адсорбированного слоя воды. Температура кристаллизации  $T_0$  слегка ниже температуры плавления  $T_M = 273$  К. При температурах подложки  $T_S$  инициируется взрывная кристаллизация с длиной волны  $\lambda$ , удовлетворяющая выражению (2). Известно, что взрывная кристаллизация льда имеет температуру инициирования  $T_0 \sim 113$  К и крайне низкую скорость движения фронта  $v_f \sim (0.2 - 1) \cdot 10^{-2}$  м/с. Однако молекулярно динамические исследования переохлажденной воды [19] показывают возможность формирования множества аморфных состояний. В работе [20] обосновывается переход в твердое состояние через аморфную фазу. Теории, объясняющие появление полосовой структуры, развиты для бинарных сплавов и не объясняют существования осцилляций для чистых веществ. Поэтому второй сценарий формирования осциллирующих нестабильностей является более вероятным. Этот вывод подтверждается существованием осцилляций при направленной кристаллизации в данном градиентном температурном поле. Аналогичные осцилляции наблюдаются при взрывной кристаллизации во время сканирования по аморфной пленке полупроводников лазерным лучом [21].

Тепловой механизм появления осцилляций подтверждают экспериментальные значения  $\lambda$  и  $\tau_{osc}$ , которые удовлетворительно соответствуют уравнению (1) с коэффициентом  $K_T = 5.0 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/с (рис.2). Полученное значение  $K_T$  в сорок раз превышает коэффициент температуропроводности воды ( $0.13 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/с) и почти на порядок меньше коэффициента температуропроводности пленки олова ( $38 \cdot 10^6$  м<sup>2</sup>/с). Это предполагает, что металлическая пленка играет существенную роль в теплоотводе от ФК и определяет порог появления и характер осцилляций. Действительно, в отсутствие металлической пленки осцилляции ФК адсорбированной воды не наблюдаются. Осцилляции возникают только на свеженанесенном слое металла. Появление окислов приводит к деградации металлической поверхности и прекращению осцилляций. Если в условиях эксперимента на постоянное градиентное температурное поле наложить температурный шум со средним значением  $\langle \Delta T \rangle = 10$  К, то ФК совершает всплески около положения равновесия.

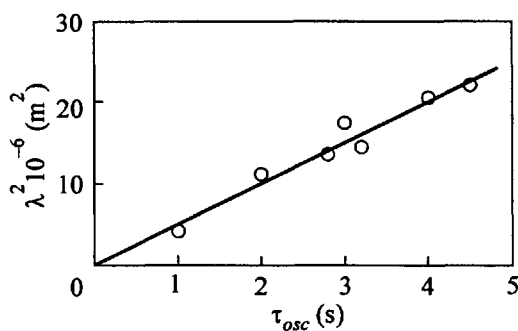


Рис.2. Зависимость длины волны  $\lambda$  от периода осцилляций  $\tau_{osc}$  фронта кристаллизации адсорбированной воды на поверхности образца, изображенной на рис.1

Характер распространения описанных выше осцилляций ФК адсорбированной воды весьма схож с осцилляциями фронта СВС в тонких пленках [ 22]. Отличительной разновидностью СВС в тонких пленках от СВС на порошках является множественный СВС (МСВС) [23]. В работах [23] показано, что МСВС является обратимым структурным фазовым переходом, который соответствует эвтектической кристаллизации объемных образцов. В отличие от эвтектического затвердевания МСВС в тонких

пленках проходит в твердой фазе и фазовое расслоение идет, вероятно, из аморфной фазы ниже температуры инициирования  $T_0$ . При этом температура эвтектики  $T_E$  объемных образцов выше инициирования МСВС  $T_0$ . При наложении температурного шума фронт МСВС, так же как ФК адсорбированной воды, совершает хаотические всплески вблизи  $T_0$ . В работе [24] показано, что низкоэнергетические возбуждения ( $\epsilon \sim 100$  дж/моль) лежат в основе структурной неустойчивости, определяющей механизм хаотических всплесков фронта МСВС и осцилляций фронта СВС. Это предполагает общий механизм осциллирующих нестабильностей ФК адсорбированной воды на металлическом слое и фронта СВС в тонких пленках. Из сказанного выше следует, что в результате большого теплоотода в подложку процесс кристаллизации в тонких слоях значительно отличается от кристаллизации объемных образцов и может приводить к нестабильностям в распространении ФК.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 99-03-32184).

- 
1. J.S.Langer, Rev. Mod. Phys. **52**, 1 (1980).
  2. H.E.Stanly, in *Fractals, and Disordered Systems*, Eds. A.Bunde and S.Halvin, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991.
  3. M.C.Cross and P.C.Hohenberg, Rev. Mod. Phys. **65**, 851 (1993).
  4. W.W.Mulins and R.F.Sekerka, J. Appl. Phys. **35**, 444 (1964).
  5. W.J.Boettinger, D.Shechtman, R.J.Schalfer, and F.S.Biancaniello, Metall. Trans. **15A**, 55 (1984).
  6. W.Kurz and R.Triverdi, Acta Metall. **38**, 1 (1990).
  7. S.R.Coriell and R.F.Sekerka, J.Crystal Growth **61**, 499 (1983).
  8. M.Carrad, M.Gremad, M.Zimmermann, and W.Kurz, Acta Metall. **40**, 983 (1992).
  9. A.Karma and A.Sarkissian, Phys. Rev. **E47**, 513(1993).
  10. M.Conti, Phys. Rev. **E56**, R6267 (1997).
  11. В.А.Шкловский, В.М.Кузьменко, УФН **157**, 311 (1989).
  12. А.Г.Мержанов, Э.Н.Руманов, УФН **151**, 353 (1987).
  13. В.А.Шкловский, ЖЭТФ **82**, 536 (1982).
  14. W.van Saarloos and J.D.Weeks, Physica **12D**, 279 (1984).
  15. К.Г.Шкадинский, Б.И.Хайкин, А.Г.Мержанов, ФГВ **7**, 19 (1971).
  16. А.П.Алдушин, Т.М.Мартемьянова, А.Г.Мержанов, ФГВ **9**, 613 (1973).
  17. H.Tanaka, Nature **380**, 328 (1996).
  18. L.G.Dovell and A.P.Rinfret, Nature **360**, 120 (1960).
  19. P.H.Poole, F.Sciortino, U.Essmann, and H.E.Stanley, Nature **380**, 328 (1996).
  20. P.J.Ortoleva, J. Phys. Chem. **B101**, 8324 (1997).
  21. *Laser and Electron – Beam Processing of Materials*, Eds. C.W.White and P.S.Peercy, Academic Press, New York 1980.
  22. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, В.А.Середкин, ДАН **363**, 762 (1998).
  23. В.Г.Мягков, ДАН **364**, 330 (1999); В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, Г.Н.Бондаренко, ЖЭТФ **115**, 1754, (1999).
  24. В.Г.Мягков, Л.Е.Быкова, ДАН (в печати).