УДК 519.6,532.5,536.4,548.5

**О. П. Федоров, В. Ф. Демченко, І. В. Шуба, Є. Л. Живолуб**

# Вплив вібраційних збурень на теплові та гідродинамічні процеси в розплаві при вирощуванні кристалів методом Бріджмена

*(Представлено академіком НАН України І. В. Крівцуном)*

*Методами математичного моделювання та прямого спостереження за фазовою границею кристал–розплав досліджується вплив вібраційних збурень на теплові та гідродинамічні потоки в системі кристал–розплав протягом спрямованої кристалізації за схемою Бріджмена.*

В технологіях вирощування кристалів із розплавів (метод Чохральського, метод плаваючої зони, схема Бріджмена та інші) гідродинамічні процеси в рідкій фазі можуть бути причиною утворення структурної та хімічної неоднорідності вирощеного кристалічного матеріалу. Для пригнічення небажаних вторинних вихорів поблизу фронту кристалізації застосовуються різні методи впливу на формування потоків розплаву. Зокрема в методі Чохральського з цією метою здійснюється обертання заготовки, в методі Бриджмена широко застосовується перемішування розплаву магнітним полем [1]. Останнім часом зростає інтерес до застосування інших (неінвазивних) засобів впливу на гідродинаміку розплаву, зокрема за рахунок вібраційних збурень [2, 3]. Проблема впливу вібрації на гідродинамічну обстановку в розплаві виникла у зв'язку із експериментами з вирощування кристалів в умовах невагомості, які проводились на орбітальних космічних станціях САЛЮТ, МИР, а також Міжнародній космічній станції. Попри попередні уявлення про те, що в умовах мікрогравітації вільна конвекція розплаву буде відсутня, а, значить, зменшиться негативний вплив гідродинамічних процесів, виявилося, що якість вирощених на орбіті кристалів може бути навіть гіршою, аніж у земних умовах [4]. Внаслідок теоретичних досліджень, а також розрахункових і натурних експериментів було встановлено, що одним з факторів негативного впливу на процес одержання кристалічних матеріалів є вібраційні збурення потоків розплаву, що виникають в умовах реального польоту. Це спонукало до проведення систематичних досліджень впливу вібраційних збурень на процеси кристалізації з розплаву [2, 3, 5, 6].

У даній роботі методом математичного моделювання досліджуються особливості впливу вібраційних прискорень на процеси гідродинаміки та теплообміну при формуванні кристалів системи сукцинонітрил–ацетон за схемою Бріджмена в земних умовах і в умовах мікрогравітації. Метод прямого спостереження за процесом кристалізації з використанням цієї речовини дозволяє порівнювати розрахункові та експериментальні дані та одержувати нові знання щодо перебігу процесів структуроутворення кристалічних матеріалів [7].

**Математичні моделі.** Вирощування кристала в установці Бріджмена відбувається за такою схемою (рис. 1). Ампула (*4*) з препаратом розміщується в градієнтному пристрої, який складається із нагрівача (*5*), холодильника (*8*) і ізолятора (*7*). Теплообмін ампули з нагрівачем (холодильником) здійснюється шляхом теплопередачі через газовий прошарок (*6*). Кристал (*1*) вирощується із розплаву (*3*) на затравці певної кристалографічної

© О. П. Федоров, В. Ф. Демченко, І. В. Шуба, Є. Л. Живолуб, 2015

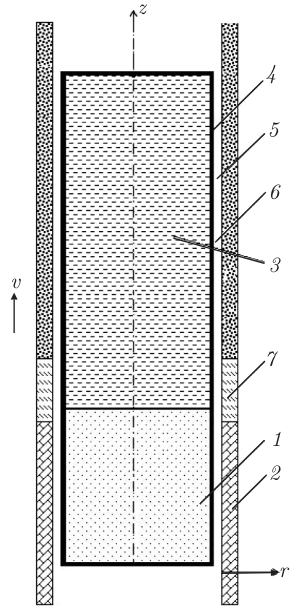



Рис. 1. Схема вирощування кристала за методом Бріджмена

орієнтації шляхом переміщення ампули з препаратом вздовж градієнтного пристрою зі швидкістю $v$.

У вісесиметричному наближенні спільний конвективно-кондуктивний перенос енергії в системі кристал–розплав–ампула описуються рівнянням

$$c\rho\left(\frac{\partial T}{\partial t}+V_r\frac{\partial T}{\partial r}+V_z\frac{\partial T}{\partial z}\right)=\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial r}\right)+\frac{\partial}{\partial z}\left(\lambda(T)\frac{\partial T}{\partial z}\right),\qquad r,z\subset\Omega, \tag{1}$$

де $T$ — температура; $\vec{V}=\{V_r,V_z\}$ — вектор швидкості руху розплаву; $c$, $\rho$, $\lambda$ — відповідно питома теплоємність, щільність і теплопровідність середовища; $\{r,z\}$ — циліндричні координати. Рівняння (1) інтегрується в прямокутнику $\Omega=\{0<r<R,0<z<L\}$, який охоплює розплав, кристал і заготовку, що плавиться; в розрахункову область включається також стінка ампули. Граничні умови для рівняння (1) запишемо у вигляді

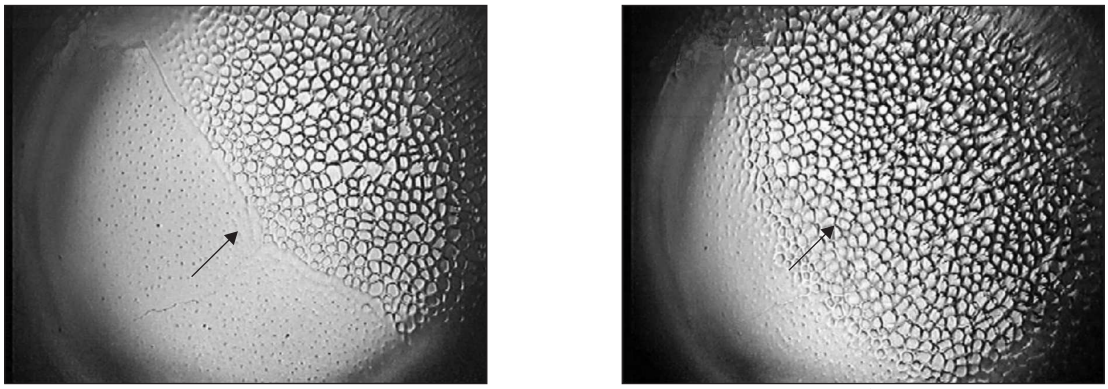
$$\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=0}=0;\quad \left.\frac{\partial T}{\partial z}\right|_{z=0}=0,\quad \left.\frac{\partial T}{\partial z}\right|_{z=L}=0,\quad \lambda\left.\frac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=R}=\alpha(z)[T(R,z,t)-T_c(z,t)], \tag{2}$$

де $T_c$ — задана температура нагрівача (холодильника); $\alpha=\lambda_g/\delta_g$ — коефіцієнт теплопередачі через газовий проміжок; $\delta_g$ — товщина газового прошарку; $\lambda_g$ — коефіцієнт теплопровідності газу; в межах ізолятора $\alpha=0$. Коефіцієнт теплопередачі $\alpha$ змінюється з часом при переміщенні ампули в градієнтному пристрої.

Гідродинамічні процеси в розплаві описуються системою рівнянь Нав'є–Стокса в наближенні Буссінеска

$$\frac{\partial V_r}{\partial t}+V_r\frac{\partial V_r}{\partial r}+V_z\frac{\partial V_r}{\partial z}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial r}+\nu\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial V_r}{\partial r}\right)+\frac{\partial^2 V_r}{\partial z^2}-\frac{V_r}{r^2}\right), \tag{3}$$

$$\frac{\partial V_z}{\partial t}+V_r\frac{\partial V_z}{\partial r}+V_z\frac{\partial V_z}{\partial z}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial P}{\partial z}+\nu\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial V_z}{\partial r}\right)+\frac{\partial^2 V_z}{\partial z^2}\right)+F_z, \tag{4}$$



*а* *б*

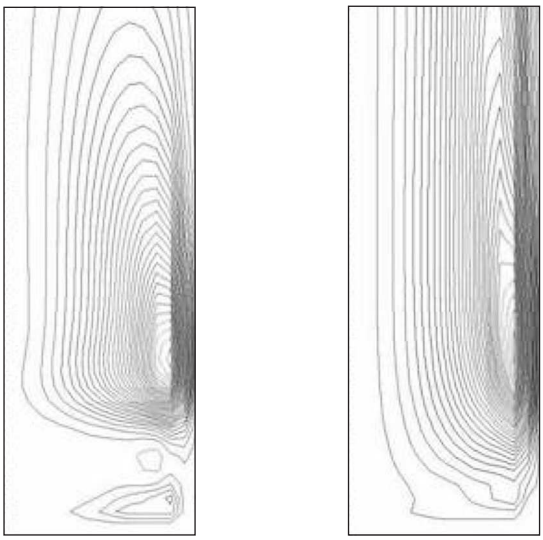
Рис. 2. Послідовність структур фронту кристалізації при вирощуванні монокристала системи сукциноніторил–ацетон у циліндричному зразку (напрям основного контуру потоку розплаву вказано стрілкою)

$$\frac{\partial V_z}{\partial z} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rV_r) = 0, \tag{5}$$

де $P$ — тиск; $\nu$ — коефіцієнт кінематичної в'язкості; $F_z = g\beta_T T$ — підйомна сила Архімеда; $g$ — прискорення; $\beta_T$ — коефіцієнт об'ємного розширення розплаву. Рівняння (5)–(7) інтегруються в області, яка визначається поточною формою фронту кристалізації. На твердих границях розрахункової області задаються умови прилипання і непроникності; при $r = 0$ виконуються умови симетрії поля швидкостей. Вільною поверхнею розплаву у верхній частині ампули нехтували. Прискорення $g = g(t)$ задавали у вигляді суми фонового $g_0 = \text{const}$ і вібраційного $g_v(t)$ прискорень. Останні генеруються коливаннями вібраційної платформи з амплітудою $A$ і частотою $\omega$. Будемо вважати, що ці коливання здійснюються вздовж осі ампули і є гармонічними, так що $g_v(t) = -4A\pi^2\omega^2 \sin 2\pi\omega t$.

**Результати досліджень.** Теплові і гідродинамічні процеси при вирощуванні кристала сукциноніторилу за схемою Бріджмена досліджувалися при таких числових значеннях параметрів, що входять в описання математичної моделі (1)–(5): $R = 7{,}5$ мм, довжина нагрівача 100 мм, довжина ізолятора 10 мм, довжина холодильника 20 мм, температура нагрівача 85 °C, температура холодильника 15°; значення термодинамічних та транспортних властивостей сукциноніторилу вибиралися згідно з [8, 9]. Натурні експерименти проводилися за такою схемою. Препарат з концентрацією ацетону 0,1% (ваг.) поміщався в герметизовану ампулу, де витримувався протягом 3 год до встановлення стаціонарного теплового та гідродинамічного стану. Після його досягнення накладалася вібрація різної частоти з амплітудою коливань вібраційної платформи $A = 0{,}5$ мм. Пряме спостереження за фронтом кристалізації та рухом у розплаві маркерів (спори лікоподію) велося за допомогою відеокамери.

На рис. 2 показана послідовність структур фазової границі кристал–розплав при вирощуванні кристала без накладання вібрацій. З часом відбувається втрата стабільності плоского фронту та розвиток нод (вузлів), комірок та дендритів. Внаслідок нестаціонарних умов на фронті кристалізації (накопичення домішки перед фронтом) цей процес характеризується постійною зміною форми фронту з часом. Водночас спостерігається асиметрична структура фронту на всіх стадіях вирощування. Ліва частина на рис. 2, *а* має структуру нод, в той час як права — коміркову структуру. На рис. 2, *б* у лівій частині спостерігаються розвинені комірки, а в правій — дендрити. Така картина свідчить про хімічну неоднорідність розплаву перед фронтом кристалізації вздовж фронту. Найбільш вірогідною



*а* *б*

Рис. 3. Структура потоків розплаву при земних умовах вирощування кристала: *а* — без вібрації; *б* — вібрація при $A = 1$ мм, $\omega = 11$ Гц

причиною цього ефекту є конвективна течія розплаву перед фронтом. Відповідний контур в розплаві виявлявся при додаванні маркерів в розплав, що дає можливість прямого спостереження за рухом розплаву перед фронтом. При заданих умовах вирощування виявлявся контур руху розплаву вздовж фронту із швидкістю порядку 1 мкм/с.

Детальне спостереження за рухом маркерів виявило дві характерні групи:

1) маркери, які переміщувалися по усьому об'єму розплаву;

2) маркери, що хаотично коливалися поблизу фронту кристалізації.

Це свідчить про складну структуру потоків перед фронтом, яку важко дослідити методом прямих спостережень.

На рис. 3, *а* показані розрахункові лінії струму в розплаві перед початком вібрації (земні умови вирощування). Під дією підйомної сили в рідкій фазі утворюється глобальна вихрова течія: поблизу стінки нагрівача розплав піднімається до верху ампули, в осьовій зоні формується низхідний потік, спрямований до фронту кристалізації. При гальмуванні течії поблизу фронту кристалізації формуються нестійкі слабо інтенсивні вторинні вихори, які періодично руйнуються і виникають знову. При накладанні вібрації з частотою 11 Гц ($\max |g_v| < g_0$; $\max |g_v| = 0{,}5 g_0$) вже на першому вібраційному циклі вторинні вихори руйнуються і утворюється одноконтурна схема циркуляції розплаву, яка підтримується в процесі подальших циклів вібрації (рис. 3, *б*). Таким чином, за певних умов, вібраційні збурення можуть виконувати роль регуляризатора гідродинамічних потоків у розплаві.

Ці результати обчислювальних і натурних експериментів свідчать про те, що в околі фронту кристалізації виникає нестаціонарний режим течії розплаву, обумовлений існуванням нестійких вторинних вихорів. Така структура гідродинамічних потоків є шкідливою для формування якісного кристала.

Слід зазначити, що вібраційні збурення руху розплаву мало позначаються на макроскопічній конфігурації фронту кристалізації. Натурними і обчислювальними експериментами встановлено, що максимальна деформація фронту кристалізації за наявності і відсутності вібрації не перевищує 1 мм. Це обумовлено низькими значеннями коефіцієнта теплопровід-

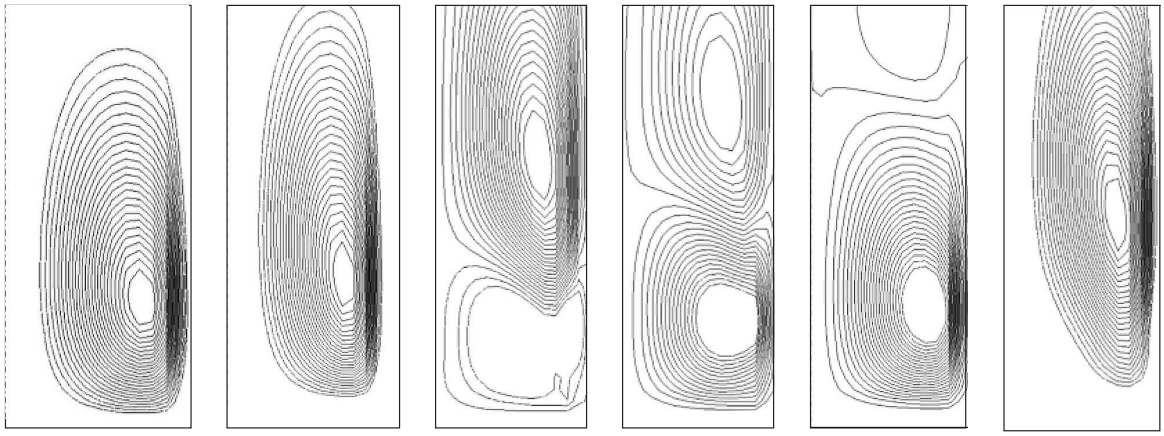



Рис. 4. Ізолінії функції струму в різні моменти часу першого півперіоду вібраційного циклу (величина вібраційного прискорення наведена в см/с $^2$)

ності сукціононітрилу і, відповідно, великою постійною за часом процесу переносу тепла за кондуктивним механізмом (≈3 хв), яка на три порядки більша за період вібрації.

Виділимо два діапазони віброприскорень, в яких відповідно:

1) сумарне прискорення $g(t)$ залишається знакопостійним ($\max|g_v| < g_0$);

2) $g(t)$ змінює знак ($\max|g_v| > g_0$) протягом одного циклу вібрації.

В умовах невагомості зміна знака віброприскорення є неминучою і відбувається двічі за період одного вібраційного циклу. У цьому випадку слід очікувати втрати стійкості руху розплаву за типом релей-тейлорівської нестійкості. На рис. 4 наведено картини ліній струму в різні часи першого півперіоду вібраційного циклу при $\omega = 1$ Гц, $A = 1$ мм.

При зміні знака віброприскорення в нижній частині розплаву виникає вихор, що циркулює в напрямку, протилежному напрямку циркуляції глобального вихору, який існував до зміни знака віброприскорення. Новоутворений вихор поступово витісняє у верхню частину ампули початковий вихор аж до повного його зникнення. У другому півперіоді вібраційного циклу формується аналогічний нестаціонарний плин рідкої фази, але із протилежним напрямом обертання новоутвореного вихору. Досить кількох десятків циклів вібрації аби встановилася подібна періодична структура плину розплаву.

Описаний вплив вібрації на гідродинаміку розплаву можна трактувати як квазістаціонарну релей-тейлорівську нестійкість руху рідкої фази в умовах неперервного розподілу густини розплаву в його об'ємі. Обчислювальним експериментом встановлено, що подібні гідродинамічні осциляції розплаву підтримуються і при інших частотах вібрації в діапазоні до 20 Гц.

Таким чином, примусова вібрація з амплітудою віброприскорень, що не перевищують прискорення земного тяжіння, є інструментом придушення вторинних нестійких вихорів в околі фронту кристалізації.

В умовах малої сили тяжіння вібрація призводить до виникнення релей-тейлорівської нестійкості руху рідкої фази, що може бути причиною виникнення хімічної та структурної неоднорідності кристалічного матеріалу, який одержується в умовах орбітального польоту.

1. *Флемингс М.* Процессы затвердевания. – Москва: Мир, 1977. – 423 с.
2. *Fedyushkin A., Bourago N., Polezhatv V., Zharikov E.* The influence of vibration on hydrodynamics and heat-mass transfer during crystal growth // J. Cryst. Growth. – 2005. – **275**, No 1–2. – P. e1557–e1563.

3. *Fedoseyev A. I., Alexander J. I. D.* Investigation of vibrational control of convective flows in Bridgman melt growth configurations // J. Cryst. Growth. – 2000. – **211**, No 1–2. – P. 34–42.
4. *Мильвидский М. Г., Картавых А. В., Раков В. В.* Выращивание монокристаллов из расплавов в условиях космического полета // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исследования. – 2001. – № 9. – С. 17–35.
5. *Жариков Е. В., Аветисов И. Х., Скоренко А. В. и др.* Подготовка космического эксперимента по выращиванию кристаллов методом направленной кристаллизации в условиях вибрационного воздействия на российском сегменте междунар. космической станции // Там же. – 2001. – № 9. – С. 56–62.
6. *Yu W. C., Chen Z. B., Hsu W. T. et al.* Reversing radial segregation and suppressing morphological instability during Bridgman crystal growth by angular vibration // J. Cryst. Growth. – 2004. – **271**, No 3–4. – P. 474–480.
7. *Федоров О. П.* Процессы роста кристаллов: кинетика, формообразование, неоднородности. – Киев: Наук. думка, 2010. – 207 с.
8. *Chopra M. A, Glicksman M. E., Singh N. B.* Dendritic solidification in binary alloys // Met. Trans. A. – 1988. – **19 A**, No 12. – P. 3087–3096.
9. *Trivedi R., Somboonsuk K.* Pattern formation during directional solidification of binary systems // Acta Met. – 1985. – **33**, No 6. – P. 1061–1068.

*Інститут космічних досліджень*
*НАН України та ДКА України, Київ*
*Інститут електрозварювання ім. Є. О. Патона*
*НАН України, Київ*
*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова*
*НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 20.10.2014*

**О. П. Федоров, В. Ф. Демченко, И. В. Шуба, Е. Л. Живолуб**

## Влияние вибрационных возмущений на тепловые и гидродинамические процессы в расплаве при выращивании кристаллов методом Бриджмена

*Методами математического моделирования и прямого наблюдения за фазовой границей кристалл—расплав исследуется влияние вибрационного воздействия на тепловые и гидродинамические потоки в системе кристалл — расплав в условиях направленной кристаллизации по схеме Бриджмена.*

**O. P. Fedorov, V. F. Demchenko, I. V. Shuba, E. L. Zhyvolub**

## The effect of vibrational disturbances on heat and hydrodynamic processes in a melt during the crystal growing by the Bridgman method

*The effect of vibrational disturbances on the heat and mass transfer during the directional solidification using the Bridgman technique has been studied. The mathematical simulation and direct observations of the solid — melt interface have been used.*