1967 г. Апрель *Том 91, вып. 4*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

548.5

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ *)

Дж. Кан, У. Хиллиг, Дж. Сирс

1. ВВЕДЕНИЕ

Обычно считают, что при температурах много ниже точки плавления граница кристалла с его паром является резкой (в молекулярном масштабе). Идеальная поверхность растет путем распространения слоев или, другими словами, путем бокового перемещения ступеней, окаймляющих слои. Совершенная поверхность может расти только в результате последовательного зарождения новых монослоев. Для достижения ощутимой скорости роста этот механизм конденсации требует конечного пересыщения, при котором активационный барьер зарождения настолько понижается, что может быть преодолен за счет флуктуаций [1]. Однако в большинстве реальных материалов заметная скорость роста отмечается при пересыщениях, для которых согласно механизму зарождения следует ожидать пренебрежимо малую величину этой скорости. Для объяснения этого противоречия Франк [2] предположил, что при осаждении из пара кристалл растет по дислокационному механизму. Выходящая на поверхность дислокация служит непрерывным источником ступеней роста, если ее вектор Бюргерса не лежит в плоскости поверхности.

При температурах, близких к точке плавления, поверхность, как было предположено [3], становится атомарно шероховатой. Это явление было названо «поверхностным плавлением». Полагают, что выше критической температуры поверхностного плавления отпадает необходимость в слоистом росте **), а поверхность перемещается благодаря беспорядочному присоединению к ней молекул. В такой ситуации не только не требуется реализация механизма распространения слоев, но она и невозможна.

Трудно было ожидать, что при росте из расплава осуществляется механизм тангенциального, слоистого роста. У всех кристаллов структура их границы с расплавом рассматривалась (поскольку речь идет о механизме роста) как аналогичная структуре после поверхностного плавления [4-6].

Однако постепенно накапливаются данные, свидетельствующие о том, что при затвердевании имеет место слоистый рост. Впервые дислокационный механизм при росте из расплава описан в работе [7], где был исследован йодид свинца [7]. Хиллиг и Тернбулл [8] проанализировали для ряда веществ данные, характеризующие зависимость скорости роста от переохлаждения (в тех условиях, когда теплоотвод не является контролирующим фак-

---

*) John W. Cahn, W. B. Hillig, G. W. Sears, «The molecular mechanism of solidification», Acta Metallurgica 12, 1421 (1964). Перевод Д. Е. Тёмкина.

**) Используется следующая встречающаяся в русской литературе терминология: слоистый рост вместо stepwise growth и нормальный рост вместо continuons growth. (*Прим. перев.*)

тором). Было показано, что кинетика согласуется с дислокационным и не согласуется с нормальным механизмом роста. Наблюдения плавления [9] и затвердевания *p*-толуидина явились прямым подтверждением существования слоистого механизма. Оказалось возможным перегреть бездефектную поверхность, находящуюся в контакте с расплавом. Это свидетельствует о том, что имеется некоторый барьер для плавления; следовательно, граница твердой и жидкой фаз не может перемещаться по нормальному механизму ни при затвердевании, ни при плавлении. Обзор теорий роста кристаллов из расплава был дан в 1958 г. [6]. Хотя отмеченные работы [7–9] в этом обзоре не обсуждались, предполагалось, что слоистый рост реализуется на некоторых кристаллических поверхностях в определенной области переохлаждений. Однако для остальных кристаллов при объяснении механизма их роста из расплава на основании представления о шероховатой поверхности постулировалось отсутствие барьеров для зарождения. Короче говоря, делался вывод об отсутствии единого универсального механизма роста из расплава.

В свете новых экспериментальных данных появляются сомнения в отношении существования «поверхностного плавления» у кристаллов, растущих из пара вблизи точки плавления. Нитевидные кристаллы цинка [10] и калия [11, 12], а также почти бездефектные пластинки пара-толуидина [13] могут зарождаться и расти из пара в интервале от 2 до 4° С ниже температуры плавления, а нитевидные кристаллы ртути [14], меди [15] и золота [15] — до 10° С. Если бы нормальный рост был возможен на любой боковой поверхности нитевидного кристалла, то мы не обнаружили бы наблюдающейся его огранки. Таким образом, у шести веществ, для которых имеются экспериментальные данные, нормальный рост и, следовательно, поверхностное плавление, не проявляется при росте из пара.

Теоретически было показано [16], что при малых движущих силах наличие шероховатой границы фаз не исключает необходимости слоистого роста и проблемы создания ступеней. Если данная поверхностная конфигурация соответствует минимуму свободной энергии, то при перемещении поверхности ее конфигурация, по крайней мере локально, должна отклониться от соответствующей минимуму. Только при достаточно больших движущих силах поверхность может перемещаться однородно. Какие движущие силы можно считать достаточно большими, зависит, главным образом, от того, в какой мере размыта граница фаз; чем она более размыта, тем меньше необходимая движущая сила. Можно думать, что рост кристалла из расплава соответствует случаю, когда размытая граница фаз в некотором интервале значений движущих сил должна перемещаться благодаря тангенциальному движению ступеней.

2. ОБЗОР ТЕОРИИ

В предыдущей статье [16] был предложен критерий, позволяющий определять области действия противоположных, предельных механизмов роста кристалла. Один из этих механизмов — боковое движение ступеней (высотой в одно или несколько межплоскостных расстояний a); фронт роста при этом неподвижен, за исключением момента прохождения ступени. Другой механизм роста — непрерывное перемещение поверхности в любой ее точке (механизм нормального роста). Найденный критерий выражен через величину $-\Delta F_v$, равную изменению свободной энергии на единицу объема и характеризующую «движущую силу».

Основная идея в том, что все поверхности должны перемещаться при малых движущих силах за счет механизма послойного роста, а при достаточно больших — за счет нормального роста. Эти предельные области

значений движущей силы разделены переходной областью, величина которой зависит от размытости границы твердой и жидкой фаз. В случае затвердевания величина ΔF_v пропорциональна переохлаждению и приближенно описывается выражением

$$-\Delta F_v = \frac{L}{V_m T_0} \Delta T, \tag{1}$$

в котором L — скрытая теплота плавления на моль, V_m — молярный объем твердой фазы, T_0 — температура плавления.

Размытость границы фаз характеризуется одним параметром g (в работе [16] эта величина обозначена $g_{\max}$), который зависит от ширины границы n, равной числу атомных слоев в области, заключающей в себе переход от твердой фазы к жидкой при температуре плавления. Для резкой границы фаз g порядка 1. Для очень размытых границ g описывается приближенным соотношением

$$g = \pi x^3 \exp(-\pi x), \qquad \text{где } x = \frac{\pi n}{2}. \tag{2}$$

В принципе может быть получена теоретическая или экспериментальная оценка n. Однако зависимость g от n столь сильна, что на данной стадии развития теории имеет смысл лишь прямая экспериментальная оценка g. Переход от слоистого, тангенциального, роста к нормальному осуществляется при переохлаждении $\pi\,\Delta T^*$, при котором движущая сила достигает критического значения ΔF_v^*, равного

$$-\Delta F_v^* = \frac{\pi \sigma g}{a}, \tag{3а}$$

где σ — межфазная свободная энергия и a — высота ступени. Сравнивая это соотношение с выражением (1), находим

$$\Delta T^* = \frac{\sigma g V_m T_0}{a L}. \tag{3б}$$

В условиях, когда движущая сила не превышает $\pi\sigma g/a$, должен реализовываться механизм слоистого роста. При очень малых движущих силах можно ожидать, что ступени на размытой границе фаз будут удалены друг от друга на столь большие расстояния, а кривизна их будет столь малой, что это приведет к классической кинетике слоистого роста. Однако если величина движущей силы достигает значения $\pi\sigma g/a$, барьер для зарождения исчезает и как совершенные, так и несовершенные кристаллы должны расти по нормальному механизму, описанному Вильсоном[4] и Френкелем[5]. Таким образом, вся область переохлаждений делится на три: классическую ($-\Delta F_v < \sigma g/a$), переходную ($\sigma g/a < -\Delta F_v < \pi\sigma g/a$) и область нормального роста ($-\Delta F_v > \pi\sigma g/a$). Граница между классической и переходной областью выбрана так, что она соответствует тому значению движущей силы, при котором вычисленная ширина размытой ступени примерно равна радиусу критического зародыша. Рассмотрим эти области более подробно.

А. Область «классического роста»

В этой области малых движущих сил на плоскостях с низкими индексами рост происходит за счет бокового распространения ступеней, а эффективная энергия ступени не зависит от переохлаждения. Скорость роста в некоторой точке на поверхности дается выражением

$$G = a\nu, \tag{4}$$

где a — высота ступени, ν — частота, с которой ступени проходят данную точку поверхности. Если поток ступеней таков, что локальная плотность ступеней ρ остается во времени постоянной, уравнение (4) можно записать так:

$$G = aV\rho. \tag{5}$$

Здесь V — локальная скорость движения ступени. Классический режим роста подразделяется в соответствии с источниками ступеней, т. е. в соответствии с «идеальностью» кристалла.

На кристаллографически совершенной поверхности для создания новых ступеней необходимо двумерное зарождение. Энергетический барьер W этого процесса согласно [16] равен

$$W = -\frac{\pi\varepsilon^2}{a\Delta F_v}. \tag{6}$$

Здесь ε — свободная энергия на единицу длины ступени высоты a. Соответствующая скорость зарождения [17] новых ступеней на единице площади описывается приближенным выражением

$$\dot{n} = V_\infty \frac{N}{V_m}\left(\frac{L\,\Delta T}{RT^2}\right)^{1/2}\exp\left(-\frac{W}{kT}\right), \tag{7}$$

в котором N — число Авогадро, V_∞ — скорость движения прямой ступени. Если $\mathscr{L}_1$ — наибольший размер и A — площадь кристаллической грани, то $\mathscr{L}_1/V_\infty$ и $1/\dot{n}A$ — соответственно время распространения зародившейся ступени по всему кристаллу и средний интервал между двумя последовательными актами зарождения. Если $\mathscr{L}_1/V_\infty \ll 1/A\dot{n}$, то каждый акт зарождения приводит к образованию нового слоя и ν равно $A\dot{n}$. В таком случае

$$G = aA\dot{n}. \tag{8}$$

С другой стороны, если $\mathscr{L}_2/V_\infty \gg 1/A\dot{n}$, где $\mathscr{L}_2$ — наименьший линейный размер кристаллической грани, то в одном и том же слое осуществляется много актов зарождения. В этом случае G и ν пропорциональны $(\dot{n})^{1/3}$ и не зависят от A. Пренебрегая геометрическими постоянными порядка единицы, скорость роста G можно записать [18] в виде

$$G = V_\infty\left(\frac{L\,\Delta T}{RT_0^2}\right)^{1/6}\exp_T\left(-\frac{W}{3kT}\right). \tag{9}$$

Известны два типа кристаллографически несовершенных поверхностей, на которых скорость роста повышается благодаря присутствию постоянно действующих источников ступеней:

1. Поверхности, имеющие выходы дислокаций, вектор Бюргерса которых не лежит в плоскости поверхности [2] (т. е. выходы винтовых, а также частично винтовых или даже краевых дислокаций, наклоненных к поверхности).

2. Поверхности с выходами двойников, образующих входящие углы [19].

На поверхности с дислокациями каждый выход дислокации является постоянным источником ступеней роста. Описанная Франком [2] теория роста кристалла на дислокациях предсказывает поворот ступеней роста вокруг выхода дислокации и образование структуры спирального холмика. Для скорости роста эта теория дает

$$G = \frac{aV_\infty}{4\pi r_c}, \tag{10}$$

где $r_c = -\varepsilon/a\Delta F_v$ (радиус критического зародыша) входит в это выражение как величина, характеризующая расстояние между ступенями,

образующимися на дислокационном источнике. Обе величины, V_∞ и r_c, являются функциями переохлаждения на границе фаз.

Для случая роста на двойниках соответствующее кинетическое соотношение не получено. Однако имеются указания на то, что при определенных условиях рост в этом случае протекает быстрее, чем на дислокациях. Это вполне возможно, поскольку расстояние между ступенями, образующимися на дислокации, не может быть меньше r_c; пока нет оснований ожидать существования подобного нижнего предела в случае двойников.

Записанные выше выражения для скорости неявно, через величины ε и V_∞, зависят от параметра размытости. Свободная энергия края ступени (на единицу ее длины) связана с поверхностной свободной энергией соотношением

$$\varepsilon = \sigma a \sqrt{g}. \tag{11}$$

Таким образом, если поверхность размыта, энергия ступени может быть весьма малой по сравнению с σa. Обычно полагали ε равной σa, однако это предположение не подтверждается в тех случаях, когда возможна его экспериментальная проверка.

Величина V_∞ для случая роста из расплава была оценена Хиллигом и Тернбуллом [8]. Они предположили, что перемещение резкой, неразмытой ступени происходит в результате диффузионных переходов одиночных атомов из жидкости и их присоединения к ступени. В их модели

$$V_\infty = \frac{3DL\,\Delta T}{aRT^2}. \tag{12}$$

В этой модели полагается, что граница фаз неразмыта (т. е. $g \sim 1$) и что в местах роста упорядочение осуществляется за счет мономолекулярного процесса переноса. Последний процесс можно охарактеризовать коэффициентом диффузии D, который приближенно можно отождествить с коэффициентом самодиффузии в жидкости. Мы проанализируем оба эти допущения и введем соответствующие изменения в формулу (12).

Множитель 3 в формуле (12) появился в результате подсчета числа молекул, находящихся в положении, удобном для перехода к месту роста, т. е. для попадания в участок ступени длиной в одно межмолекулярное расстояние. Боллинг и Тиллер [20] отметили следующее. На размытой границе фаз ширина ступени пропорциональна $g^{-1/2}$, следовательно, соответствующим образом должно возрасти число молекул, имеющих возможность перейти в места роста. Мы предлагаем заменить множитель 3 в уравнении (12) величиной $(2 + g^{-1/2})$, которая переходит в 3 при стремлении g к 1 и примерно равна $g^{-1/2}$ при малых g.

Множитель D/a появился вследствие предположения, согласно которому процесс переноса при присоединении молекулы к твердой фазе на ступени аналогичен диффузии в жидкости. Этот множитель полагался равным величине $a\nu$, где a — расстояние, на которое перемещается ступень, когда к ступени присоединяется молекула, а ν — частота присоединений. (Поскольку имеется также вероятность отрыва от ступени, то величина $L\Delta T/RT^2$ характеризует долю чистых актов присоединения.) Запишем коэффициент диффузии в жидкости

$$D = \left(\frac{1}{6}\right)\lambda^2\nu_l.$$

Здесь λ — среднее перемещение при скачке в жидкости, а ν_l — частота скачков. Таким образом,

$$a\nu_i = 6\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2\left(\frac{\nu_i}{\nu_l}\right)\frac{D}{a} = \frac{\beta D}{a},$$

где индексы i и l относятся соответственно к границе раздела и жидкости, и где мы определили

$$\beta = 6\left(\frac{a}{\lambda}\right)^2\left(\frac{\nu_i}{\nu_l}\right)$$

как параметр, характеризующий степень невыполнения принятых простых предположений. Можно ожидать, что по порядку величины a/λ больше единицы, а множитель ν_i/ν_l порядка 1 для симметричных молекул и меньше 1 для несимметричных молекул, которые до присоединения к кристаллу должны предварительно повернуться. Не исключена возможность того, что ν_i/ν_l зависит от температуры; однако измерения кинетики роста в широком интервале температур, в котором текучесть расплава менялась очень сильно, свидетельствуют о том, что ν_i/ν_l и, следовательно, β от температуры не зависят. Таким образом, более полное выражение для V_∞ можно записать в виде

$$V_\infty = \frac{DL\,\Delta T}{aRT^2}\,\beta\,(2 + g^{-1/2}). \tag{13}$$

Соответственно для скорости роста на винтовой дислокации получим

$$G = \frac{\beta\,(1+2g^{1/2})}{g}\,\frac{DL^2\,(\Delta T)^2}{4\pi T^2 RT\sigma V_m} \tag{14а}$$

или, при $g \ll 1$,

$$G = \frac{\beta DL^2\,(\Delta T)^2}{g 4\pi T^2 RT\sigma V_m}\,. \tag{14б}$$

Б. Область нормального роста

Вновь обращаемся к режиму роста при больших движущих силах ($-\Delta F_v > \pi\sigma g/a$ или $\Delta T > \pi\Delta T^*$). В рассматриваемой области граница фаз при росте кристалла будет перемещаться непрерывно. Скорость роста для этого случая выведена [4,5] с использованием простых предположений, отождествляющих процесс переноса при диффузии в жидкости с таковым при присоединении молекул к кристаллу. Это предположение уже анализировалось при обсуждении уравнения (12). Рассматриваемая модель роста должна быть дополнена введением множителя β:

$$G = \frac{\beta DL\,\Delta T}{aRT^2}\,. \tag{15}$$

В. Переходная область

При промежуточных значениях движущей силы

$$\frac{\sigma g}{a} < -\Delta F_v < \frac{\pi\sigma g}{a}$$

рост должен происходить за счет бокового распространения слоев. На нижней границе рассматриваемой области, где движущие силы малы, все параметры роста приближаются к значениям, характерным для «классической области». На другой границе работа W образования критического зародыша стремится к нулю. Это означает, что в соответствии с уравнением (6) эффективная краевая энергия также стремится к нулю. В результате такого уменьшения краевой энергии в этих условиях можно ожидать отклонения от «классических» соотношений в сторону бóльших скоростей роста. В случае дислокационной модели подобная температурная зависи-

мость эффективной краевой энергии проявится таким образом, что плотность ступеней будет возрастать с переохлаждением быстрее, чем в соответствии с линейной зависимостью. Подобные заключения можно сделать на основании рассмотрения рис. 1. На этом рисунке схематично показана скорость роста, поделенная на переохлаждение и скорректированная с целью учета температурной зависимости диффузионной подвижности (или вязкости). Нормальный механизм должен дать постоянную величину (горизонтальная линия), не зависящую от температуры, при условии, если β от температуры не зависит. Классический дислокационный механизм должен дать прямую линию, проходящую через начало координат. ΔT^* — это переохлаждение, при котором — $\Delta F_v = \sigma g/a$. Прямые, соответствующие нормальному росту и экстраполяции дислокационного механизма (уравнения (14) и (15)), пересекаются при переохлаждении, равном $4\pi\,(\Delta T)^*$. Таким образом, оба закона для скорости роста «пересекаются» при переохлаждении примерно в четыре раза больше ожидаемого (см. уравнение (3)). Поскольку нормальный рост достигается при значительно меньшем переохлаждении $\pi\,(\Delta T)^*$, можно ожидать, что в переходной области скорость роста будет отклоняться от «классической» в сторону бо́льших значений. Это схематично показано на графике.

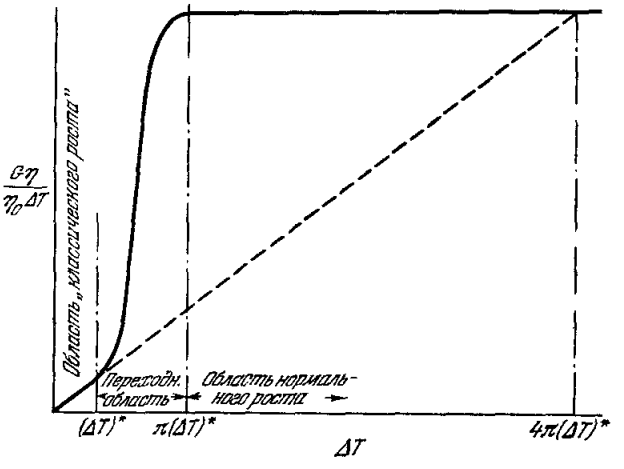

Рис. 1. Предсказываемая теорией кривая для скорости роста на поверхности, имеющей выходы дислокаций.

В переходной области кривая показана схематично. По оси ординат отложена скорость роста (после внесения поправки, учитывающей температурную зависимость вязкости расплава), поделенная на величину переохлаждения на границе фаз. Линейной зависимости скорости роста от переохлаждения соответствует горизонтальная прямая линия $\left(\frac{G\eta}{\eta_0\Delta T} = \frac{\beta LD(T_0)}{aRT_0^2}\right)$, а параболической — прямая линия, проходящая через начало координат.

Мы показали, что параметр g входит в соотношение для критического переохлаждения, разделяющего области действия двух главных механизмов роста. Он входит также в выражение для периферийной энергии, которая может быть определена по результатам исследования роста, обусловленного двумерным зарождением. Кроме того, этот параметр фигурирует в выражении для скорости роста по дислокационному механизму, которая может быть измерена. Второй параметр β определяет величину скорости роста и может быть найден по ее измерениям.

Наконец, для того чтобы выяснить возможность экспериментального наблюдения различных механизмов, определим абсолютную величину интервала переохлаждений, в котором можно ожидать проявления механизма слоистого роста. Данный ранее критерий, основанный на оценке энергии образования двумерного зародыша ($\pi\sigma a < 50\ kT$), теряет силу при очень малых g, так как он определяет, достигает ли W разумной величины и не учитывает кинетику движения ступеней. При очень малых g переходное переохлаждение столь незначительно, что вследствие малости V_∞ рост идет медленно, хотя скорость зарождения может при этом иметь заметную величину. При переходной температуре, определенной

уравнением (3б), скорость роста согласно выражению (15) равна

$$G^* = \frac{\pi\beta D\sigma g V_m}{a^2 RT} \quad \text{при} \quad \Delta T = \pi(\Delta T)^*. \tag{16а}$$

Если воспользоваться предположенным Тернбуллом [21] эмпирическим выражением для σ простых веществ $V_m\sigma/a = BL$ (B — константа, значение которой для неполимерных материалов лежит между 0,2 и 0,5), то соотношение (16а) можно переписать как

$$G^* = \frac{\pi\beta g BDL}{aRT} \quad \text{при} \quad \Delta T = \pi(\Delta T)^*, \tag{16б}$$

а для переходного переохлаждения имеем

$$(\Delta T)^* = BgT_0. \tag{17}$$

Следовательно, возможность обнаружить переход экспериментально определяется величиной параметра g. При очень малых g может наблюдаться только нормальный механизм роста; при больших g может оказаться трудным достижение области нормального роста.

Г. Неизотермические поверхности

Во многих случаях, например, при перемещении плоской кристаллической грани, фронт кристаллизации не является изотермическим. В условиях нормального роста скорость роста в данной точке границы фаз полностью определяется температурой в этой точке. С другой стороны, при слоистом росте локальная скорость зависит от источников ступеней, которые могут быть не только удалены, но и находиться при другой температуре. Скорость роста кристаллической грани определяется обычно наиболее активным источником ступеней, например, самым «холодным выходом дислокации». Неизотермическая плоская кристаллографическая поверхность может расти на всем своем протяжении с одной и той же скоростью, если ее температура везде ниже точки плавления. В более теплых участках скорость движения ступеней V будет меньше, а плотность ступеней больше, так что произведение ϱV и, следовательно, скорость роста поддерживаются постоянными. Конечно, если на некоторой части поверхности температура достигнет точки плавления, дальнейший рост там невозможен.

3. ТРАКТОВКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Для подтверждения изложенных соображений необходимы экспериментальное определение того, слоистый или нормальный рост имеет место в различных условиях, и проверка некоторых количественных выводов. Поэтому этот раздел посвящен обсуждению тех экспериментов, которые позволят нам сделать вывод о механизме роста, и путей экспериментального определения параметров, имеющих ценность для теории. Непосредственно различить механизмы роста можно было бы, проводя наблюдения за областями с размерами порядка атомных; однако обычные эксперименты носят макроскопический характер и потому не являются прямыми. Мы попытаемся точно установить, какие эксперименты являются доказательными. Если бы мы могли обнаружить утолщение кристалла менее чем на один атомный слой, то в случае слоистого роста мы в среднем не наблюдали бы перемещений границы, за исключением мест вдоль ступени; конечно, локальное положение границы раздела непрерывно флуктуирует, однако можно ожидать, что в среднем эти флуктуации не приводят к смещению границы фаз, за исключением моментов прохождения ступени.

С другой стороны, при нормальном росте граница раздела будет перемещаться более или менее однородно на всей своей поверхности. Изменения

скорости перемещения будут, конечно, находиться в связи с геометрическими свойствами поверхности, такими, как кривизна и ориентация. Зависимость скорости роста от ориентировки поверхности заслуживает специального изучения. Возможны ситуации, в которых поверхность, растущая по нормальному механизму, может проявлять некоторые свойства, характерные для слоистого роста. К примеру, рассмотрим рост в направлении минимальной скорости роста у материала, характеризующегося сильной анизотропией последней. Поверхности, у которых отклонения от плоскости, перпендикулярной к этому направлению, невелики, во многих случаях могут рассматриваться как поверхности с террасами со ступеньками высотой в одну или несколько ячеек. Вследствие предполагаемой анизотропии скорости роста боковое движение ступеней будет значительно более быстрым, чем перемещение ступенчатой поверхности по нормали. В этом случае нормальный рост похож на слоистый и мы назовем его псевдослоистым.

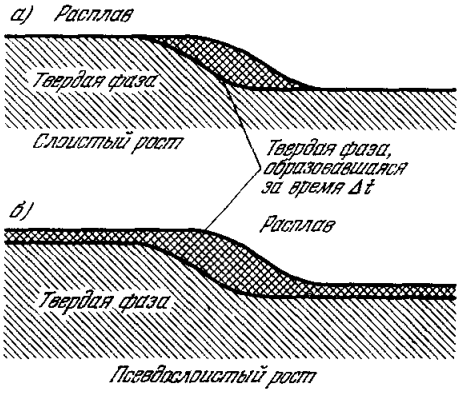

Рис. 2. Схема, характеризующая различие между слоистым (*а*) и псевдослоистым ростом (*б*).

Хотя до сих пор мы не имеем экспериментальных доказательств существования псевдослоистого роста, о нем необходимо помнить при интерпретации опытных данных. Поскольку псевдослоистый рост возможен при сильно развитой анизотропии скорости роста, его существование можно ожидать только в кристаллах низкой симметрии. В конечном итоге, различить слоистый и псевдослоистый рост можно по тому, равна нулю или нет средняя скорость роста на участках поверхности между ступенями.

Если в некоторой системе предполагается псевдослоистый рост, можно измерить скорость роста в функции от ориентировки и сравнить ее с наблюдаемой скоростью движения ступеней на ступенчатой поверхности и со скоростью продвижения террас. Для того чтобы ступенчатая псевдослоистая структура не зарастала, необходим постоянный источник ступеней. Следовательно, в направлении медленного роста должен действовать либо некий локальный активизатор либо источник типа дислокации.

Таким образом, наиболее существенное различие заключается в том, наблюдается или нет какой-либо рост помимо моментов прохождения ступеней. Удобнее, конечно, отличать механизмы по тому, большая ли часть перемещения границы фаз связана с происхождением ступеней. Однако при этом необходимо помнить о возможности псевдослоистого роста. Это схематично показано на рис. 2. Теперь мы более детально обсудим различного рода экспериментальные данные.

А. Слоистый рост

Имеется в основном три типа наблюдений, указывающих на механизм слоистого роста при затвердевании:

1) кинетика,
2) топология

и

3) морфология.

Таблица I

Типы наблюдений, свидетельствующих о слоистом характере роста

I. Кинетика.

(а) Изменение зависимости скорости роста от переохлаждения при введении дефектов:

(1) При механическом повреждении.
(2) При введении элементов поворота границы.
(3) При двойниковании, сопровождающемся образованием входящих углов.

(б) Определение зависимости скорости роста от переохлаждения:

(1) При двумерном зарождении.
а — Количественная зависимость;
б — Качественная зависимость (при достаточно малых переохлаждениях рост не наблюдается).
(2) При дислокационном спиральном росте.

II. Топология (террасы роста).

(а) Наблюдение в процессе роста.
(б) Наблюдение зафиксированных структур.

III. Морфология.

В табл. I дана детальная классификация каждого типа.

1. Кинетика. Существуют следующие аргументы, подтверждающие существование механизма слоистого роста:

а) Возможно, наиболее сильным качественным доказательством действия механизма слоистого роста является существенное изменение кинетики роста при введении источников ступеней (таких, как винтовые дислокации или двойники, образующие входящие углы). Такая картина абсолютно невозможна при обычном нормальном росте, однако возможна при псевдослоистом росте.

б) Количественные измерения кинетики роста дают веские аргументы при определении механизма роста, поскольку разные механизмы описываются различными зависимостями скорости роста от переохлаждения. К примеру, при нормальном механизме скорость роста линейно зависит от переохлаждения ΔT (соотношение (15)) (при малых переохлаждениях): для дислокационного механизма характерна скорость, примерно пропорциональная $(\Delta T)^2$ (уравнения (14а) и (14б); при росте совершенного кристалла следует ожидать экспоненциальную зависимость с показателем $(\Delta T)^{-1}$ (уравнения (6) — (9)). Псевдослоистый рост, являясь, по существу, нормальным ростом, должен характеризоваться линейным по ΔT членом, соответствующим росту террас, и членом, отражающим вклад от движения ступеней между террасами. Например, если источником ступеней является дислокация, последний член пропорционален $(\Delta T)^2$ и потому относительно менее существен при малых переохлаждениях. При трактовке кинетики должна быть известна температура на границе фаз. Часто, однако, известна только температура резервуара. Это может привести к недоразумениям и обсуждается в разделе 3В.

При малых переохлаждениях можно пренебречь температурной зависимостью величин, фигурирующих в уравнениях (8), (9), (14) и (15), и принять для них значения, соответствующие точке плавления. Однако в широком интервале переохлаждений, особенно для более вязких материалов, необходимо вносить поправку в G, учитывающую эту зависимость. Как

указано в разделе 2В, поправка вносится тем, что G умножается на отношение D (или жидкотекучести $1/\eta$) при температуре плавления к его значению при температуре роста. Исправленная таким образом величина G будет в более широком температурном интервале отражать характерную для данного механизма зависимость от переохлаждения. Следует подчеркнуть, что рассмотренные кинетические закономерности основаны на теоретических результатах относительно скорости движения ступеней и возможной их плотности. Поэтому при экспериментальном обнаружении некоторой зависимости скорости роста от переохлаждения можно лишь исключить остальные модели, однако нельзя считать определенно доказанной справедливость той модели, которая дает аналогичную зависимость от переохлаждения.

Согласно уравнениям (6) и (7) теория двумерного зарождения предсказывает существование малого, но конечного переохлаждения, необходимого для достижения наблюдаемой скорости роста на бездефектной поверхности. Такой аспект теории зарождения, дающей на вопрос о том, идет ли рост, ответ да или нет, приводит к удобной качественной проверке бездефектности границы фаз и механизма слоистого роста.

2. Топология. Топологические доказательства заключаются в наблюдении террас, движущихся в процессе роста кристалла, или обнаружении их на поверхности кристалла после удаления расплава. В последнем случае должно быть исключено образование аналогичной структуры по не относящимся к делу причинам (например, в результате возникновения поверхностной волнистости из-за прилипшей жидкости, или вследствие продолжающегося роста кристалла из паровой фазы). Мы используем топологические данные как строгий признак существования слоистого или псевдослоистого роста.

3. Морфология. Четкое развитие кристаллографических поверхностей в процессе роста означает, что затвердевание протекало не по обычному механизму нормального роста. Другими словами, процесс роста должен быть связан с механизмом распространения слоев. Почти бездефектные нитевидные кристаллы ограничены плоскостями с малыми индексами. Поскольку при росте в осевом направлении сохраняются неизменными его поперечные размеры, следовательно, существует барьер для роста на боковых гранях. Аналогичные выводы можно сделать на основании наблюдения других структур, таких, например, как почти бездефектные пластины.

Важно не спутать морфологию, возникшую в процессе активного роста, со структурой кристалла в равновесном его состоянии. В последнем случае форма кристалла определяется поверхностной свободной энергией различных граней и не зависит от механизма роста.

Б. Нормальный рост

Получить строгое доказательство существования нормального механизма значительно труднее. Отсутствие подтверждения слоистого роста еще не доказательство нормального роста. Аналогично случаю слоистого роста для нормального механизма имеем следующие типы доказательств.

1. Кинетика. Отсутствие различий в скоростях роста дефектной и бездефектной поверхности явилось бы подтверждением нормального механизма роста. Здесь необходима осторожность. При больших переохлаждениях материал, растущий на совершенной поверхности, может быть дефектным [22]. Поэтому степень дефектности поверхности вновь должна быть проверена после эксперимента по росту.

Установление линейной зависимости скорости роста от переохлаждения (после внесения соответствующей поправки на температурную зави-

симость вязкости) дает веское подтверждение механизма нормального роста, несмотря на то, что в некоторых случаях слоистый рост может характеризоваться той же зависимостью. Хотя рост из расплава на двойниках пока теоретически не описан, скорость роста в этом случае может быть линейной функцией переохлаждения, поскольку нет линейной связи между плотностью ступеней и переохлаждением, аналогичной существующей при дислокационном росте. Дислокационный механизм роста из пара также может привести к линейной зависимости скорости роста; однако, поскольку при росте из чистого расплава отсутствует соответствующая диффузионная стадия, линейная зависимость при дислокационном росте из расплава представляется неправдоподобной при условии, что размер кристалла $\mathscr{L}_2$ больше r_c. Для кристаллов, ширина которых меньше r_c, линейный закон вытекает из дислокационного механизма.

2. Топология. Отсутствие ступеней роста может служить доказательством нормального роста только при условии, что моноатомные ступени могут быть выявлены на растущей поверхности.

3. Морфология. Отсутствие всех структурных особенностей слоистого роста служит подтверждением механизма нормального роста. Здесь вновь необходима осторожность. Независимо от механизма роста, кристалл будет округляться, если он растет в таких условиях, когда скорость роста лимитируется отводом тепла. Таким образом, поиски доказательств, основанных на наблюдении морфологии, должны вестись в условиях роста, не лимитируемых теплоотводом. Как уже отмечалось, тут важно не спутать формы, развивающиеся при активном росте, с формами равновесия кристалла.

В. Теплоотвод

Многие теоретические исследования процесса затвердевания полностью основаны на анализе тепловой картины. Данная статья посвящена главным образом изучению связи скорости роста и действительного переохлаждения на фронте кристаллизации. Температурой на границе фаз почти никогда нельзя управлять непосредственно. Эта температура зависит от многих факторов, главный из которых — теплоотвод. Для целей настоящей статьи достаточно знать, какова истинная температура на границе фаз. Известно несколько попыток прямого измерения температуры на фронте кристаллизации, однако это очень трудная проблема [22–25]. Весьма перспективный метод установления связи скорости роста с переохлаждением был недавно описан Крамером и Тиллером [23]. Метод основан на измерении ослабления тепловых волн, вызываемого границей твердой и жидкой фаз.

Температура вне фронта кристаллизации не оказывает прямого влияния на мгновенное значение скорости роста, она играет только косвенную, но очень важную роль, определяя интенсивность отвода выделяющейся на границе фаз скрытой теплоты и, следовательно, обусловливая повышение или понижение температуры на фронте кристаллизации.

Во многих случаях скорость роста, как говорят, контролируется теплоотводом. Температура на фронте кристаллизации весьма близка к равновесной, и граница фаз перемещается в той мере, в какой отводится от нее скрытая теплота. В этом случае скорость движения фронта кристаллизации можно найти из анализа тепловой картины в предположении, что температура на границе фаз равна температуре плавления. Переохлаждение, имеющееся в действительности на границе, будет лишь малой поправкой к граничному условию для тепловой задачи, поскольку оно составляет только незначительную часть имеющихся в системе перепадов темпе-

ратур. Тем не менее, если бы в этих условиях было измерено истинное переохлаждение на фронте кристаллизации, оно соответствовало бы скорости его перемещения. Метод Крамера и Тиллера позволяет определять истинную температуру на границе фаз в подобного типа эксперименте.

Многие исследования процесса затвердевания проводятся в почти изотермических условиях. При соответствующей схеме опыта скрытая теплота может быть отведена за счет температурных перепадов, малых по сравнению с исследуемым переохлаждением. Одна из возможностей достижения этого — исследование затвердевания в тонких капиллярах при очень малых переохлаждениях. Если наблюдаемая скорость роста нечувствительна к таким тепловым параметрам как теплопроводность и толщина стенок капилляра, можно заключить, что температура на границе фаз почти равна температуре расплава или стенок.

Во многих экспериментах не сообщается о переохлаждении на фронте кристаллизации; его можно лишь оценить с разной точностью на основании решения уравнения теплопроводности. В случае роста дендритов и дендритных игл решение [26] тепловой задачи дает зависимость скорости роста от переохлаждения расплава, пропорциональную $(\Delta T)^{2,1} \div (\Delta T)^{3,0}$, аналогичную предсказываемой в дислокационной теории для зависимости скорости роста от переохлаждения на границе фаз $(\Delta T)^2$. Это приводит к дополнительным усложнениям или путанице при трактовке подобного типа кинетических соотношений; однако этот вопрос может быть разрешен, по крайней мере принципиально, при детальном анализе роли теплоотвода, имеющем целью определение истинного переохлаждения на фронте кристаллизации.

При наличии определенных данных о морфологии на основании качественного анализа теплового поля могут быть сделаны весьма строгие выводы относительно механизма роста. Например, развитие четкой кристаллографической поверхности в процессе роста указывает на то, что одно и то же значение скорости роста соответствует всем точкам поверхности, которая не может быть изотермической. Это исключает возможность нормального роста. Аналогично, при росте тонких пластин или нитевидных кристаллов наибольшие скорости роста наблюдаются на краях или острие, которые являются одновременно наиболее горячими участками поверхности.

Подытоживая, отметим, что для задач данной статьи интерес представляет только истинная температура границы фаз. К сожалению, относительно нее мы только в редких случаях обладаем надежной информацией.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Мы теперь рассмотрим опытные данные, характеризующие механизм затвердевания различных веществ. Наша цель выделить в каждом исследовании наиболее существенные моменты. Для удобства все вещества разбиты на следующие группы: (А) — металлы; (Б) — неорганические соединения и неметаллические элементы; (В) — органические соединения.

А. Металлы

Затвердевание металлов представляет большой практический и научный интерес. Поскольку расплавленные металлы часто являются моноатомными жидкостями, ориентация и процессы переноса в них особенно просты. Скорости роста обычно велики, а жидкотекучесть расплавов мало чувствительна к изменению температуры. По этим причинам отсутствуют измерения скоростей затвердевания при очень больших переохлаждениях.

1. Алюминий*). В некоторых промышленных слитках, отливаемых непрерывным методом, при конкурентном росте в столбчатой зоне выживают сильно двойникованные кристаллы алюминия, а не кристаллы с ориентировкой ⟨100⟩ как обычно. Эти двойникованные кристаллы описаны как столбчатые [27, 28] или перистые [29] кристаллы. Столбчатые кристаллы двойникованы в плоскости (111) и быстро растут в одном из ⟨112⟩ направлений, лежащих в плоскости двойникования. Это отличается от обычно наблюдаемого ⟨100⟩ направления максимальной скорости роста. Двойники расположены весьма регулярно с интервалом примерно 100 *мк*; сотни таких двойниковых пластин образуют единое большое зерно, часто пересекающее весь слиток.

По-видимому, кристалл в направлении ⟨112⟩ обычно растет медленнее, чем в направлении ⟨100⟩. Следовательно, двойникование изменяет кинетику роста в направлении ⟨112⟩; таким образом, в этом направлении рост зависит от структуры, что исключает возможность нормального роста в указанном направлении.

2. Олово. Недавно Крамер и Тиллер [23] развили изящный метод определения зависимости G от переохлаждения на фронте кристаллизации ΔT_i. Метод заключается в определении изменений тепловых колебаний при прохождении их через границу твердой и жидкой фаз. Результаты, полученные ими [30] для затвердевания олова в направлении плотной упаковки, описываются соотношением

$$G = 50\,(\Delta T_i)^2 \ \textit{см/сек}.$$

Такая кинетика служит подтверждением механизма распространения слоев.

Более ранние исследования Розенберга и Уайнгарда [31], а также Оррека [32] дали сходные результаты. Однако проведенный Орреком анализ теплового поля показал, что в этих экспериментах нельзя температуру на фронте кристаллизации считать равной температуре расплава.

3. Цинк. Если каплю расплавленного цинка, находящуюся в сосуде из чистого плавленого кварца, охладить в атмосфере паров HCl [33] или в вакууме, возникает необычная ограненная структура. Когда начинается затвердевание, тонкие пластинки цинка скользят по поверхности и отталкивают друг друга. До столкновения они растут преимущественно в боковом направлении. В диаметре пластинки достигают размера до 3 *мм*, оставаясь тоньше 0,1 *мм*. Тепловое поле не может обусловить подобную геометрию. Отмеченная сильная анизотропия роста ($>30:1$) в металлической системе указывает на слоистый характер роста в плоскости базиса.

4. Германий. В ряде работ [35–39] детально исследовалось образование ленточных кристаллов германия при вытягивании кристаллической затравки из переохлажденного расплава. Боковые (111) грани ленты при достаточно малых переохлаждениях не растут. Рост наблюдается только в направлении ⟨211⟩ в тех условиях, когда в присутствии двойников этому направлению соответствует входящий угол. Для того чтобы активные углы не исчезали, необходимо присутствие нескольких двойников. Отсутствие роста на боковых поверхностях при малых переохлаждениях, а также зависимость кинетики роста от структуры указывают на слоистый механизм роста.

5. Bi_2Te_3. Недавно изучен [40] рельеф граней кристаллов теллурида висмута, вытянутых из расплава стехиометрического состава. Кристаллы,

---

*) Мы признательны доктору Б. Чалмерсу, обратившему наше внимание на эти наблюдения.

вытягиваемые из расплава в направлении $\langle 21\bar{3}0 \rangle$, имели форму ленты. Грани (0001) ленты были плоскими, зеркальными и иногда пересекались ступенями в 25 *мк*, перпендикулярными к указанному направлению $\langle 21\bar{3}0 \rangle$. При малых переохлаждениях ширина ленты изменялась, тогда как толщина оставалась постоянной. Прекращение роста на гранях (0001) при малых переохлаждениях свидетельствует о механизме двумерного зарождения. Отсутствие выходов винтовых дислокаций на гранях (0001) подтверждено при травлении части ленты. Пока нет данных относительно механизма роста в направлении $\langle 21\bar{3}0 \rangle$.

6. Висмут. Висмут высокой чистоты [41], закристаллизованный при переохлаждениях менее 10° С, образует хорошо ограненные ромбоэдрические структуры. Если в затравочном кристалле имеются определенные плоскости двойникования, скорость роста существенно увеличивается и образуется призма. Подобные призматические кристаллы имеют направление роста $\langle 00\bar{1} \rangle$, гранями призмы служат плоскости $(\bar{1}00)$, (100), (010) и $(0\bar{1}0)$. Двойникование происходит в плоскости (110); на растущей грани появляется входной угол в 173°8′. Грани призмы обычно очень гладкие, однако часто на них наблюдаются террасы роста. Данные о формах роста, а также зависимость кинетики от структуры свидетельствуют о слоистом росте.

7. Сурьма. Кристаллы высокочистой сурьмы, выращенные из расплава, содержали одну или более плоскостей двойникования [41]. Проведены наблюдения, аналогичные описанным для случая висмута; детали, однако, не приводятся. По-видимому, и в этом случае наблюдается механизм слоистого роста.

Б. Неорганические соединения и неметаллические элементы

Пока изучено мало веществ рассматриваемого класса. Однако исследования в этом направлении дали первые и наиболее веские аргументы в отношении механизма затвердевания. В йодиде свинца, воде и фосфоре наблюдается относительно слабая зависимость подвижности от температуры. Бисиликат калия — пример интересного стеклообразующего соединения с очень большим температурным коэффициентом подвижности. Как результат — скорость роста этого соединения достигает максимума и вновь уменьшается при больших переохлаждениях. Если определить скорость роста с учетом поправки на температурную зависимость вязкости, максимум исчезает и кинетическая кривая принимает более привычную форму. К сожалению, часто значительная доля внимания [42] уделяется температуре и скорости в максимуме, поскольку полагается, что эти параметры являются фундаментальными характеристиками кинетики роста. Как следствие этого, для подобных систем имеется незначительное количество данных, относящихся к очень малым переохлаждениям.

1. Йодид свинца. Вывод о существовании механизма слоистого роста при кристаллизации из расплава был впервые сделан [7] на основании изучения рельефа кристаллов йодида свинца. Признаки спирального роста были обнаружены на габитусных плоскостях кристалла после быстрого удаления расплава. Если попытаться объяснить наблюдаемую спиральную структуру процессами переноса в паровой фазе после удаления расплава, то, как показал анализ, приходится в 10^4 раз увеличить скорость переноса. Эти наблюдения относились к малым переохлаждениям, так как расплав PbI_2 не переохлаждался более, чем на 2° С.

2. Лед. Затвердевание воды изучалось очень широко. Имеются количественные данные о скоростях роста в направлениях, параллельных плоскости базиса (в интервале переохлаждений до 30° С) и перпендикулярных к этой плоскости (при переохлаждениях до 20° С). Во многих случаях эти данные получены в условиях, в которых влияние теплоотвода может быть учтено, или в которых тепловые эффекты играют несущественную роль. Кинетика роста по нормали к плоскости базиса исследована [22] на бездефектных поверхностях. Когда на этой плоскости появлялись дефекты, наблюдалось существенное увеличение скорости роста. Если базисные поверхности оставались бездефектными, вырастал пластинчатый кристалл льда. Выявляемая при этом степень анизотропии скорости роста превышала $5 \cdot 10^4$ при переохлаждении 0,02° С.

Скорость роста на бездефектной плоскости базиса (C — направление роста) описывается выражением

$$G = 0{,}03e^{-0{,}35/\Delta T} \text{ см/сек}$$

при переохлаждениях примерно до 0,65° С. При больших переохлаждениях в описываемых экспериментах кристалл самопроизвольно портился и наблюдалась следующая зависимость скорости от переохлаждения:

$$G = 0{,}01\,(\Delta T)^{1{,}23} \text{ см/сек.}$$

Если рассматриваемая кристаллическая поверхность была дефектной, эта зависимость выполнялась вплоть до переохлаждения 0,02° С, т. е. до наименьшего измеренного переохлаждения. Последнее соотношение аналогично наблюдаемой обычно кинетике роста в направлении, параллельном плоскости базиса. В тонкостенных стеклянных капиллярах кинетика роста льда описывается соотношением [8]

$$G = 0{,}16\,(\Delta T)^{1{,}7} \text{ см/сек}$$

или

$$\frac{G\eta}{\eta_0} = 0{,}16\,(\Delta T)^{1{,}8} \text{ см/сек.}$$

Проведены измерения [24, 43, 44] при различных условиях теплоотвода. В одном случае [24] измерялась температура на границе фаз. В табл. II подытожены результаты различных исследований кинетики роста льда.

Таблица II

Кинетика затвердевания льда в направлении максимальной скорости роста

Условия	Размеры трубки (мм)		Наблюдавшаяся зависимость (см/сек)	Интервал переохлаждений (°С)	Ссылка
	наружный диаметр	внутренний диаметр			
В трубке из нонекса . .	0,97	0,26	$0{,}130\Delta T^{1{,}59}$	0,07—15	43
В трубке из нонекса . .	0,58	0,18	$0{,}150\Delta T^{1{,}73}$	0,14—10	43
В трубке из нонекса . .	0,55	0,18	$0{,}168\Delta T^{1{,}73}$	0,01—1,2	43
В трубке из пирекса . .	0,28	0,04	$0{,}180\Delta T^{1{,}64}$	0,03—3	43
В серебряной трубке . .	0,38	0,30	$0{,}250\Delta T^{1{,}54}$	0,07—5	43
В стеклянной трубке . .	2 до 4,7	1	$0{,}160\Delta T^{1{,}75}$	0,2—5	24
На стеклянном стержне			$0{,}13\Delta T^{2{,}0}$	1,8—4	44
На латунной пластине			$0{,}17\Delta T^{2{,}5}$	1,1—3	44
Свободный рост			$0{,}028\Delta T^{2{,}3}$	2,3—5,2	44
Рост вдоль охлаждаемой поверхности			$0{,}1\Delta T^{1{,}5}$	0,02—0,1	24

В большинстве случаев при малых переохлаждениях кинетика роста отличается несущественно. Ясно, что при свободном росте кристаллов льда теплоотвод играет существенную роль [44].

На основании сравнения наблюдавшейся кинетики роста на совершенной базисной плоскости с уравнениями (8) или (9) можно сделать вывод о росте путем двумерного зарождения. Зависимость кинетики роста от дефектности кристалла, вид кинетических зависимостей для дефектной поверхности и пластинчатая форма — все это доказывает, что на базисной плоскости рост идет путем бокового распространения слоев. Параболический характер кинетической зависимости свидетельствует о том, что и в направлении, параллельном плоскости базиса, имеет место тот же механизм роста.

3. Фосфор. Первые из известных нам количественных данных о затвердевании получены на фосфоре и описаны в 1882 г. Гернезом [45]. Он исследовал затвердевание в интервале переохлаждений от 0,4° до 19,3°. В этом интервале скорость роста увеличивалась на три порядка. При наибольшем из указанных переохлаждений отмечалась очень большая скорость роста (более 1 *м/сек*). Эти данные относятся к росту в тонкостенном (0,2 *мм*) стеклянном капилляре. Роль теплоотвода изучалась на капиллярах различного диаметра. При диаметре, меньшем 2,7 *мм*, не обнаружено влияние размера на кинетику роста. Недавно Пауэллом, Гилманом и Хильдебрандом проведено новое исследование [46]. Оно охватывает переохлаждения от 1,6° до 19°. Фосфор кристаллизовался в трубке диаметром 4 *мм*. Результаты находятся в прекрасном соответствии с ранее описанными, за исключением переохлаждений, превышающих 11°. В этом исследовании впервые обнаружен параболический закон роста *)

$$G = 0{,}6\,(\Delta T)^{1{,}95}\ \textit{см/сек}$$

или

$$\frac{G\eta}{\eta_0} = 0{,}6\,(\Delta T)^2\ \textit{см/сек}.$$

О дислокационном механизме роста свидетельствует параболическая зависимость скорости роста от переохлаждения, выявленная в условиях, когда отсутствует зависимость скорости роста от параметров, характеризующих теплоотвод.

4. Бисиликат калия. Кинетика роста $K_2O \cdot 2SiO_2$ исследовалась в интервале переохлаждений до 300° [47]. К сожалению, отсутствуют данные при температурах, превышающих 1008° С. Температура ликвидуса принята равной 1030° С (температура 1045° С указана в National Bureau of Standards Bulletin, 500). При достаточно больших переохлаждениях (больше примерно 160°) скорость роста после внесения поправки линейно зависит от переохлаждения, что указывает на нормальный механизм роста:

$$\frac{G\eta}{\eta_0} = 2{,}7 \cdot 10^{-5} \Delta T\ \textit{см/сек}.$$

Характер зависимости величины $G\eta/\eta_0\Delta T$ от ΔT, построенной с учетом даваемого автором значения температуры ликвидуса, свидетельствует об ошибке в определении этой температуры и о слоистом механизме роста при малых переохлаждениях. Эти данные дальше будут рассмотрены более подробно.

---

*) Этот закон роста охватывает всю область переохлаждений, изученных в обоих исследованиях, и несколько отличается от описанного Хиллигом и Тернбуллом [8]. (Эти авторы отнеслись с большим доверием к данным, полученным при переохлаждениях, превышающих 3°.)

В. Органические соединения

Для ряда органических веществ имеются весьма детальные экспериментальные данные. Многие из них представляют очень большой интерес с точки зрения поставленных в статье задач. Для рассматриваемых веществ характерны низкая симметрия кристаллов и сильная анизотропия роста. Если псевдослоистый рост имеет место, в этих условиях он может проявиться наиболее четко. В процессе затвердевания некоторых органических соединений наблюдалось вращение спиралей роста. На органических веществах получено особенно много подтверждений слоистого роста. Для этих веществ имеется наибольшее количество данных о скорости роста в широком интервале переохлаждений.

1. Бензол. Кинетика кристаллизации бензола [48] исследовалась в тонкостенных стеклянных капиллярах при переохлаждениях от 0,01 до 1,5°. Использовался исключительно чистый бензол, прошедший зонную очистку. Его тройная точка 5,527° С, что на 0,002° выше, чем наивысшее из указанных в литературе значений. Было показано, что роль теплоотвода пренебрежимо мала.

При малых переохлаждениях (менее 0,10°) начальная скорость роста при заданном переохлаждении уменьшалась до своего стационарного значения. Как было показано, это связано с выталкиванием примеси движущейся границей фаз. Однако форма кинетической зависимости и входящие в нее константы не зависят от содержания малых количеств примеси, если при определении ΔT учесть истинную точку плавления данного образца.

Скорость роста описывается соотношением

$$G = (0{,}108 \pm 0{,}008)\,(\Delta T)^{1{,}64}\ \textit{см/сек}.$$

Измерения в серебряном капилляре дали

$$G = 0{,}191\,(\Delta T)^{1{,}64}\ \textit{см/сек}.$$

Характер этой зависимости согласуется с дислокационным механизмом роста.

2. *p*-толуидин. В литературе описаны формы роста и качественные кинетические наблюдения роста кристаллов *p*-толуидина [9]. При малых переохлаждениях пластинки растут, почти не меняясь в толщине, до размеров, характеризуемых отношением диаметра к толщине 1000 : 1. Скорость утолщения весьма сильно зависит от переохлаждения. Переохлаждение, при котором скорость двумерного зарождения становится заметной, примерно равно 1°. Появление дефектов при быстром столкновении пластинки со стенкой вызывает резкое изменение картины роста и скорости утолщения. Эти наблюдения согласуются со слоистым характером роста.

3. Дурол. Проведены различные наблюдения формы и кинетики роста кристаллов дурола, полностью погруженных в расплав [49]. Выращивались почти бездефектные пластинки. При переохлаждении расплава 0,25° такая пластинка в течение нескольких минут сохраняла неизменным свой интерференционный цвет; при переохлаждении 0,50° через несколько минут вообще исчезла интерференционная окраска, а при переохлаждении 3,0° это происходило почти мгновенно. Если при переохлаждении 0,50° пластинка сталкивалась с другим кристаллом, она почти тотчас начинала утолщаться.

Выращивались нитевидные кристаллы длиной до 1 *см* постоянной ширины (примерно 50 *мк*) и толщины (около 1 *мк*). Следовательно, для роста боковых граней обоих типов требуется конечное переохлаждение

С другой стороны, боковой рост пластин наблюдался даже при наименьших из исследованных переохлаждений.

Скорость утолщения кристаллов дурола резко возрастала при механическом их повреждении. Например, пластинка дурола, достигнув в процессе роста стенки, огибала ее, пока в кристалле не достигался предел упругости. На этой стадии начинались пластическая деформация и быстрое утолщение пластинки.

Подтверждением механизма слоистого роста на гранях габитуса служит отсутствие роста при малых переохлаждениях и ускорение роста при механическом повреждении. На гранях призмы также имеет место слоистый рост, что подтверждается наблюдениями роста нитевидных кристаллов в расплаве.

4. β-метилнафталин. Козловский провел микроскопическое исследование роста тонких пластин β-метилнафталина из расплава [50]. Он наблюдал образование винтовых дислокаций с большими векторами Бюргерса в процессе бокового пластинчатого роста около мелких частичек графита. С появлением дислокации скорость утолщения пластинок резко возрастала. Спиральное распространение слоев наблюдалось непосредственно. В данном случае имел место слоистый либо псевдослоистый рост.

5. Салол. Изучение затвердевания салола дало наиболее ценные, если не считать информации о кристаллизации воды, данные о механизме роста. На этом веществе проверялись различные кинетические и тепловые модели. Особый интерес представляет тот факт, что при малых переохлаждениях обнаружены две существенно различающиеся зависимости скорости роста от переохлаждения. Данилов и Малкин [51, 52] приводят зависимость

$$G = K_1 e^{-K_2/T} e^{-K_3/T\Delta T} \ см/сек$$

для скорости роста изолированного, хорошо ограненного полиэдрического кристалла. В этом соотношении

$$K_1 e^{-K_2/T_0} = 5{,}2 \cdot 10^{-2} \ см/сек \ \text{и} \ K_3 = 7020\,(°C)^2.$$

Такая зависимость согласуется с теорией трехмерного зарождения. С другой стороны, данные Поллячека [53] для скорости затвердевания салола, помещенного в стеклянную трубку, при малых переохлаждениях описываются зависимостью

$$G = 4 \cdot 10^{-5} (\Delta T)^{1,7} \ см/сек$$

или

$$\frac{G\eta}{\eta_0} = 3 \cdot 10^{-5} (\Delta T)^2 \ см/сек.$$

Описываемые в этих двух статьях скорости роста различаются при переохлаждении 1,5° на $3\frac{1}{2}$ порядка. Хотя мы не знаем, каким кристаллографическим направлениям соответствуют эти две серии данных, однако, и те и другие результаты относятся к направлениям наибольшей скорости роста соответствующих кристаллов. Данилов и Малкин приводят данные, полученные в результате наблюдений за наиболее быстро перемещающимся ребром кристалла. Результаты Поллячека характеризуют, как можно предположить, некоторую кристаллическую грань, которая «выжила» в «соревновании» с другими кристаллами, медленней растущими в направлении оси капилляра. Более позднее исследование, проведенное Нойманном и Микусом [25] в условиях лучшего теплоотвода (меньшие трубки), находится в хорошем согласии с результатами Поллячека. К сожалению,

в исследовании Нойманна и Микуса осталась неизученной область малых переохлаждений.

Для удобства сравнения рассмотренных экспериментальных результатов с теоретической зависимостью данные последних двух исследований нанесены на рис. 3 (кривая *А*) в координатах $G\eta/\eta_0\Delta T$ и ΔT (при внесении поправки в скорость роста использованы данные Енча [54] о вязкости салола). Следует отметить, что отклонение от пропорциональности $(\Delta T)^2$ отмечается при переохлаждениях, превышающих 6°, а линейная зависимость скорости роста характерна для переохлаждений, больших 15°:

$$\frac{G\eta}{\eta_0} = 8{,}8\cdot 10^{-4}\Delta T \ \textit{см/сек}.$$

Этот результат согласуется с выводами теории о переходе к механизму нормального роста при больших движущих силах процесса. У бездефектных (по предположению) кристаллов (кривая *Б*) отмечается характерное

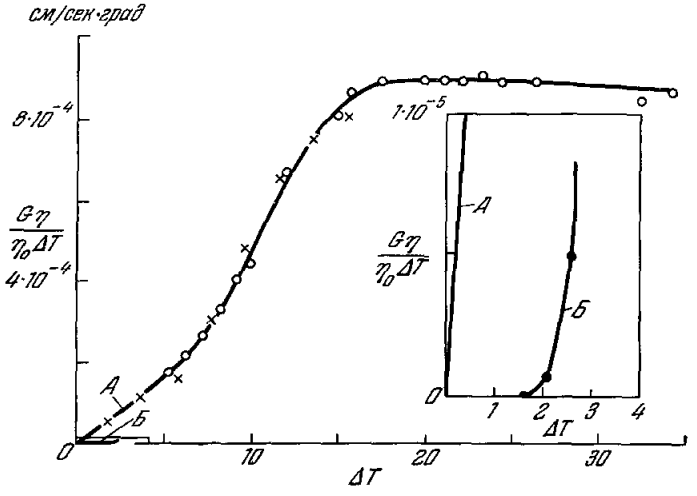

Рис. 3. Скорость роста салола.

Кривая *А* — данные Поллячека [51] (×) и Нойманна и Микуса [52] (○). Кривая *Б* соответствует данным Данилова и Малкина [50] и, по-видимому, характеризует рост на бездефектной кристаллической поверхности.

для двумерного зарождения отсутствие роста при малых переохлаждениях.

Кинетика, характерная для двумерного зарождения, а также предельная параболическая зависимость скорости роста от переохлаждения, выявленная в условиях, в которых теплоотвод играет пренебрежимо малую роль,— таковы доказательства механизма слоистого роста кристаллов салола. Появление в процессе роста четких кристаллических форм подтверждает этот вывод. Линейная зависимость скорости роста при больших переохлаждениях находится в соответствии с представлениями теории, согласно которым при больших переохлаждениях рост должен происходить по нормальному механизму.

6. Глицерин. Фольмер и Мардер исследовали кинетику затвердевания и вязкость глицерина [55] вплоть до переохлаждения 57°. Измеренные скорости роста были столь малыми, что в проведенных экспериментах условия были почти изотермическими. При малых переохлаждениях предельная зависимость скорости роста от переохлаждения имеет вид

$$G = 1\cdot 10^{-6}(\Delta T)^{1{,}7} \ \textit{см/сек}$$

или

$$\frac{G\eta}{\eta_0} = 1{,}05 \cdot 10^{-6} (\Delta T)^2 \ см/сек.$$

Скорость роста определялась по результатам микроскопического наблюдения за малыми, хорошо ограненными кристаллами. Как и в случае салола, кинетическая кривая построена на рис. 4 в координатах $G\eta/\eta_0\Delta T$ и ΔT. Из этого рисунка видно, что квадратичная зависимость наблюдается

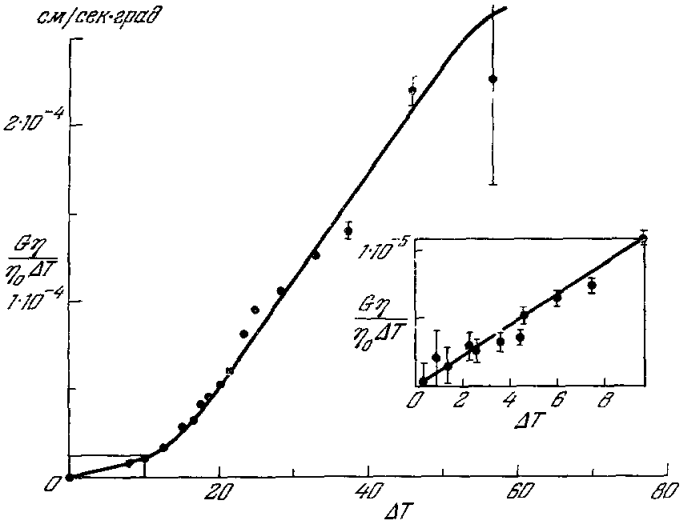

Рис. 4. Скорость роста глицерина (данные Фольмера и Мардера [54]).

до переохлаждения примерно 11°. Если при больших переохлаждениях есть область линейной зависимости, то она начинается при переохлаждениях, превышающих 50°.

В случае глицерина доказательством механизма слоистого роста служат квадратичная зависимость скорости роста при малых переохлаждениях и появление хорошо ограненных форм роста.

5. ОБСУЖДЕНИЕ

А. Качественная сторона вопроса

В теории затвердевания подчеркивается различие, в основном, между двумя механизмами роста: слоистым и нормальным. Отдаваемое в этой статье предпочтение слоистому росту объясняется, возможно, относительной легкостью получения экспериментальных подтверждений этого механизма. Во всяком случае, большинство относящихся к делу и поддающихся трактовке экспериментов свидетельствуют о действии этого механизма при малых движущих силах процесса затвердевания.

Экспериментально опровергнуть теорию, описывающую некоторый механизм процесса, значительно проще, чем подтвердить ее. В лучшем случае, можно показать, что теория согласуется со всеми экспериментальными данными, тогда как для отбрасывания теории обычно достаточно одного тщательно установленного несоответствия. Итак, мы начнем с исключения некоторых теорий. Для этого удобно будет указать условия, при которых согласно той или иной теории кристалл должен расти по-

нормальному механизму, и искать в этих условиях доказательства слоистого роста.

На основании анализа приведенных экспериментальных данных можно немедленно отбросить любую теорию, согласно которой процесс затвердевания расплава никогда не связан со слоистым ростом. Таким образом, либо поверхностная шероховатость, или поверхностное «плавление», не имеет места, либо (по нашему мнению) существует, но не устраняет необходимости в механизме слоистого роста.

Рассмотрим теперь теорию Джаксона [56], основанную на предположении, согласно которому системы, характеризующиеся шероховатыми поверхностями границы фаз, растут по нормальному механизму при любых переохлаждениях. В анализе Джаксона шероховатость зависит от величины параметра α, определенного как

$$\alpha = \frac{\xi L}{RT},$$

где $\xi < 1$ — коэффициент, равный отношению числа ближайших соседей в плоскости границы к полному числу ближайших соседей в объеме. Следовательно, этот множитель отражает кристаллическую структуру и ориентировку границы. В рассмотренной модели поверхность шероховата, если $\alpha < 2$. Отбросим пока ξ. Величина L/RT для олова, алюминия и цинка равна соответственно 1,65; 1,37 и 1,13. Так как при затвердевании этих веществ обнаружены признаки слоистого роста, можно сделать вывод о несоответствии этой теоретической модели и эксперимента. Это может свидетельствовать либо о несостоятельности основного предположения, связывающего механизм роста с шероховатостью, либо о том, что нельзя установить достаточно точную связь шероховатости с параметром α.

Наконец, испытаем наше утверждение, согласно которому затвердевание чистых расплавов при достаточно малых переохлаждениях связано с механизмом слоистого роста, а при больших — с механизмом нормального роста. Во всех исследованных системах имеются позитивные доказательства существования слоистого роста при малых переохлаждениях. В нескольких системах (лед, бисиликат калия, дурол, салол и глицерин) мы имеем некоторое подтверждение предсказываемого перехода от слоистого к нормальному механизму роста.

Б. Количественная сторона вопроса

В предлагаемой здесь теории температура перехода от одного механизма к другому и величины констант в соотношениях, определяющих зависимость скорости роста от переохлаждения, зависят от параметров g и β. На основании различных измерений может быть дана независимая оценка этих параметров.

1. По величине переохлаждения $(\Delta T)^*$, характеризующего границу области переохлаждений, где выполняется параболическая зависимость (т. е. соответствующего началу переходной области), находим

$$g = \frac{aL(\Delta T)^*}{V_m \sigma T_0}. \tag{18}$$

В этом уравнении и во всех последующих для исключения σ можно воспользоваться соотношением Тернбулла:

$$g = \frac{(\Delta T)^*}{BT_0}. \tag{18a}$$

2. Отклонение от классического режима двумерного зарождения должно начинаться при том же переохлаждении. Таким образом, переход в промежуточную область переохлаждений при росте бездефектных кристаллов позволяет вычислить g.

3. Переход к линейной зависимости скорости роста от переохлаждения должен иметь место при переохлаждении $(\Delta T)^{**}$, которое согласно теории равно $\pi\,(\Delta T)^{*}$. Это обстоятельство также можно использовать для определения g:

$$g = \frac{(\Delta T)^{**}}{\pi B T_0}\,. \tag{19}$$

4. Для определения g можно использовать также соотношение, описывающее скорость роста больших кристаллов по механизму двумерного зарождения:

$$g = \frac{3kL}{\pi\sigma^2 a V_m}\,\frac{d\ln\left[G/(\Delta T)^{7/6}\right]}{d\,(1/\Delta T)}\,. \tag{20}$$

4'. Часто при описании двумерного зарождения отмечают только то переохлаждение $(\Delta T)_1$, ниже которого рост не наблюдается. Согласно теории скорость роста при двумерном зарождении изменяется на пять порядков при переходе от переохлаждения, при котором $W = 60\,kT$, к переохлаждению, при котором $W = 40\,kT$. Когда $W = 40\,kT$, скорость роста имеет порядок микрона в секунду и легко обнаруживается. Полагая, что $(\Delta T)_1$ есть переохлаждение, при котором W примерно равно $50\,kT$, на основании уравнений (1), (6) и (11) имеем

$$g = \frac{50kL\,(\Delta T)_1}{\pi\sigma^2 a V_m}\,. \tag{21}$$

5. Кинетика дислокационного роста дает для отношения g/β

$$\frac{g}{\beta} = \frac{L^2 D\,(\Delta T)^2}{4\pi R T^3 \sigma V_m G}\,. \tag{22}$$

6. Предэкспоненциальный множитель в соотношении, описывающем скорость роста при двумерном зарождении, позволяет определить произведение $\beta g^{-1/2}$:

$$\beta g^{-1/2} = \left(\frac{a}{D}\right)\left(\frac{RT_0}{L}\right)^{7/6} \lim_{1/\Delta T\to 0} G\left(\frac{T_0}{\Delta T}\right)^{7/6}. \tag{23}$$

7. Пока есть только один прямой метод определения β — по линейной зависимости скорости роста от переохлаждения:

$$\beta = \frac{aRT^2 G}{LD\,\Delta T}\,. \tag{24}$$

Поскольку указанных двух параметров β и g достаточно для определения многих кинетических характеристик, их взаимная совместимость явится весьма строгой проверкой теории. Например, на обобщенной кривой (см. рис. 1) β и g входят как масштабные факторы соответственно вертикальной и горизонтальной оси. Совпадение по форме с обобщенным графиком означает, что положительный результат дали две контрольные проверки самосогласованности параметров (четыре независимые величины и два параметра). Число возможных проверок самосогласованности параметров увеличивается, если имеются данные о росте по механизму двумерного зарождения. Рассмотрим, к примеру, салол — одно из наиболее изученных веществ. Поскольку данные о поверхностной свободной энергии и высоте ступеней отсутствуют, мы можем для определения первой величины воспользоваться соотношением Тернбулла, а высоту принять равной корню кубическому из молекулярного объема. В соответствии

с рис. 3 примем следующие оценки: $\beta = 0{,}003$, $g = 0{,}06$. Этих двух чисел достаточно для точного задания следующих четырех экспериментально определяемых характеристик: кинетики дислокационного роста, кинетики нормального роста и двух переходных температур. Используя эти числа, можно также предсказать величины предэкспоненциального множителя и показателя экспоненты в соотношении, описывающем рост по механизму двумерного зарождения. В случае салола все эти характеристики количественно согласуются друг с другом.

Почти для всех фигурировавших в предыдущем разделе веществ мы имеем некоторую количественную информацию, на основании которой можно оценить g или β. Например, тот факт, что слоистый рост вообще наблюдается, означает, что g не может быть слишком малым. Если мы обладаем некоторыми сведениями о скорости роста, при которой действует механизм слоистого роста (например, в случае олова), то можно утверждать, что наблюдаемая скорость роста меньше, чем G^*. Учитывая это и преобразуя уравнение (16), получаем

$$g\beta = \frac{G^* aRT}{\pi D\sigma V_m} > \frac{Ga^2RT}{\pi D\sigma V_m}, \tag{25}$$

откуда

$$g > \frac{Ga^2RT}{\beta\pi D\sigma V_m}, \quad \text{если } G < G^*.$$

Нижний предел величины β можно получить, используя отношение фактической скорости роста к предсказываемой на основании соотношения Вильсона — Френкеля:

$$\beta \geqslant \frac{GaRT^2}{DL\,\Delta T}. \tag{26}$$

Например, у фосфора, растущего со скоростью 1 *м/сек*, даже если он не растет по нормальному механизму, эта скорость в 15 раз больше предсказываемой соотношением Вильсона — Френкеля. Таким образом, β по крайней мере не меньше 15. Мы привели лишь два примера определения пределов значений параметров β и g.

Таблица III

Сводка «наилучших значений» параметра размытости g и кинетического поправочного множителя β, найденных из различных экспериментов

Вещество	«Наилучшие значения»		Найденные значения параметров						
			g		β		g/β	$\beta g^{-1/2}$	$g\beta$
	g	β	ур-ние	значение	ур-ние	значение	ур-ние (22)	ур-ние (23)	ур-ние (25)
Sn	>0,002	>8					0,002		>0,012
P_4	<0,022	>15			26	>15	0,0014		
$K_2O \cdot 2SiO_2$	0,14	5	19	0,14	24	5			
Бензол . .	>0,0025	>0,07			26	>0,03	0,038		>0,00018
Дурол . .	0,07		21	0,07					
Глицерин	0,2	0,3	18a	0,14	24	0,3	0,9		
			19	0,21					
Салол . .	0,07	0,005	18a	0,06	24	0,003	11 .	0,08	
			19	0,06					
			20	0,091					
Вода (*C*-направление)	0,003	0,006	20	0,0027			0,41	0,071	
Вода (*A*-направление)	>0,01	>0,5			26	>0,2	0,024		>0,013

В табл. III собраны наилучшие оценки g и β. Некоторые из них получены на основе многих данных, другие — на основе отдельных высказываемых между делом количественных утверждений. Мы, конечно, чувствуем, что в большинстве случаев имеют смысл лишь приближенные значения этих величин.

Следует отметить весьма сильную корреляцию параметра g и введенного Джексоном параметра α. Если α велико, g приближается к единице. Если α мало́, g становится весьма малым по сравнению с единицей. Поэтому вполне возможно, что оба параметра α и g и размытость границы фаз взаимосвязаны.

Величины параметра β, фигурирующие в табл. III, хорошо вписываются в общую качественную картину. По-видимому, β должно быть порядка 10 для всех симметричных молекул и, как это можно ожидать на основании анализа стерического фактора, много меньше для несимметричных. Примечательно, что сделанное предположение о независимости β от температуры подтверждается линейной зависимостью, обнаруженной в широком температурном интервале при затвердевании глицерина, салола и бисиликата калия. Сильная зависимость β от направления роста льда отражает, возможно, различие поверхностной структуры при разных направлениях роста.

В. Соображения о постановке новых экспериментов

При анализе экспериментального материала обнаруживается, что бо́льшая его часть непригодна с точки зрения выяснения молекулярного механизма затвердевания. В основном приводятся только отдельные случайные указания относительно поддающихся трактовке наблюдений топографии и морфологии кристаллов. Даже данные о кинетике роста зачастую являются неполными в отношении различных существенно важных ее аспектов. Как уже отмечалось, скорость роста (при заданной дефектности границы фаз и ее ориентировке) определяется температурой на фронте кристаллизации. Поэтому могут быть использованы только те данные, в которых приводятся надежные значения переохлаждений на границе фаз. Было бы полезным планировать будущие эксперименты таким образом, чтобы был возможен количественный расчет влияния теплоотвода. Лучшим следует признать прямое измерение температуры на фронте кристаллизации. Во всяком случае, изменяя условия теплоотвода, можно установить, оказывает ли он заметное влияние.

Описанные в литературе эксперименты часто проводились в недостаточно широком интервале температур. Для определения кинетики роста в различных режимах и вычисления параметров роста необходимо изучение и очень малых, и очень больших переохлаждений. В некоторых случаях приводятся результаты измерений в широкой области температур. Однако в большинстве подобных случаев оказывается, что на той же партии материала или теми же исследователями не проводились соответствующие измерения диффузии или жидкотекучести. Поправки, учитывающие температурную зависимость вязкости расплава, часто весьма велики. Следовательно, если эти поправки не известны с достаточной точностью, возникнут ошибки при определении β по данным о скорости затвердевания в области нормального роста.

Зачастую отсутствуют определенные термодинамические данные, необходимые при вычислении β, g и других параметров. Иногда мы не имеем сведений о скрытой теплоте плавления и даже о равновесной температуре плавления. Наиболее часто отсутствуют данные о поверх-

ностной свободной энергии σ. Эта величина может быть вычислена по результатам измерений зависимости точки плавления от размера кристалла [57, 58] и критического переохлаждения при гомогенном зарождении [59, 60]. Разумная оценка может быть получена на основании соотношения Тернбулла, связывающего σ с L и V_m. Приписываемая $K_2O \cdot 2SiO_2$ точка плавления колеблется от 1015 [61] до 1045° С [62]. Скорости затвердевания измерены при температурах ниже 1008° С. Как видно из рис. 5, если температура плавления равна 1045° С, мы имеем параболическую зависимость, переходящую в линейную при переохлаждении 130° без промежуточной области. Если точку плавления принять равной 1060° С, то можно построить кривую, похожую на теоретическую. При

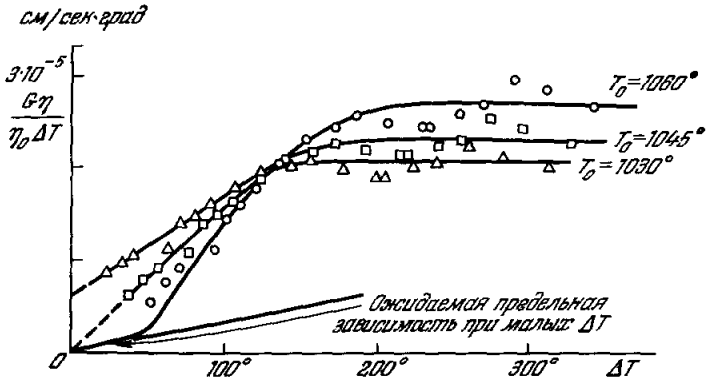

Рис. 5. Зависимость характера кривой, описывающей скорость роста бисиликата калия (А. Леонтьева [47]), от предполагаемого положения точки плавления.

этом температуре 1045° соответствует скорость роста, примерно равная $8 \cdot 10^{-6}$ *см/сек*. На основании этих же данных Леонтьева [47], по-видимому, путем линейной экстраполяции скорости роста к нулевому значению, получила точку плавления 1030° С.

Кинетика роста зависит от ориентации и совершенства поверхности. Во многих случаях кристаллография твердой фазы изучена недостаточно и, следовательно, неизвестна высота перемещающихся ступеней. В таких случаях целесообразно принять $a = (V_m/N)^{1/3}$. Если же параметры решетки известны, следует указывать направления роста.

Другой важный фактор — совершенство растущей поверхности. Дефекты будут оказывать существенное влияние на кинетику в тех случаях, когда можно ожидать проявления механизма двумерного зарождения на совершенной кристаллической поверхности. Наиболее убедительным подтверждением механизма нормального роста явились бы опыты, в которых скорость роста на совершенной кристаллической поверхности была бы линейной функцией переохлаждения, а введение дефектов не оказывало бы никакого влияния на кинетику. Конечно, первоначальное совершенство кристалла должно быть подтверждено несколькими независимыми методами (такими, как травление). Идеальный кристалл — явление чрезвычайно редкое. Теория двумерного зарождения применяется часто для объяснения отклонений от линейной зависимости в системах, для которых нет оснований предполагать выполнение условий ее применимости. Различие между параболической зависимостью и линейной таково, что первая зависимость, если пренебречь областью малых переохлаждений, может быть описана уравнениями, соответствующими двумерному зарождению. Этим, по-видимому, объясняется продолжающееся

использование теории двумерного зарождения для описания подобных результатов.

Имеются, наконец, некоторые соображения о том, что рост в присутствии двойников, образующих входящие углы, характеризуется зависимостью от переохлаждения, промежуточной между соответствующей нормальному и дислокационному росту. Поэтому желательно было бы знать о присутствии этих или подобных дефектов.

С чистотой расплава может быть связан ряд эффектов, помимо снижения точки плавления. В присутствии примеси может уменьшаться краевая свободная энергия и соответственно работа образования двумерного зародыша. Поэтому можно ожидать, что увеличится плотность ступеней при слоистом росте на дефектной поверхности; однако скорость движения ступеней может существенно уменьшиться. Так, при росте льда на бездефектной плоскости базиса процесс подавлялся в присутствии следов примесей [22]. Можно думать, что влияние примесей анизотропно и, следовательно, распространяется на формирование морфологии кристалла. По этим причинам желательно исследовать механизм роста на чистых системах.

Во многих исследованиях, чтобы свести к минимуму роль теплоотвода, создают такие условия, когда кристаллы растут в контакте со стенкой контейнера. При этом возникает вопрос о возможном влиянии стенки на кинетику роста. Эффективность стенки как катализатора гетерогенного зарождения (трехмерного) может служить некоторым критерием для оценки ее эффективности как катализатора двумерного зарождения в процессе роста. Предположение о влиянии стенки можно проверить, используя сосуды из других материалов. Имеются некоторые данные [63] о заметном влиянии на кинетику, оказываемом шероховатой стенкой. Большей частью, основным фактором является, по-видимому, теплопередача через стенку (или подложку). Предпочтение следует отдать тем экспериментам, в которых кинетика роста исследовалась на фронте кристаллизации, находящемся в контакте только с расплавом.

В заключение отметим следующее. Поскольку многие характеристики кинетики роста зависят от параметра размытости границы g, а также в связи с тем, что экспериментальные результаты находятся в хорошем качественном и количественном согласии с рассматриваемой моделью, представляется очень желательным и интересным прямое измерение размытости границы фаз. Значения g, найденные при анализе имеющихся в литературе данных, лежат в интервале от 0,2 до 0,003. В соответствии с уравнением (2) ширина размытой границы должна меняться от одного до трех молекулярных расстояний. Измерения эллиптической поляризации света открывают возможность определения этой ширины.

6. ВЫВОДЫ И ЗАКЛЮЧЕНИЯ

1. Обсуждены различные теории, описывающие молекулярный механизм процесса затвердевания. Особо подчеркнуто различие между механизмами слоистого и нормального роста.

2. Применительно к случаю затвердевания дан обзор теории Кана, описывающей размытую границу фаз. Записаны новые соотношения, характеризующие зависимость скорости роста от переохлаждения. Предсказан переход от слоистого роста при малых переохлаждениях к нормальному при больших. Предполагаемая картина роста охватывает оба эти режима, а также лежащую между ними переходную область. Переход более резок, чем это можно было ожидать на основании «пересечения» зависимостей, описывающих кинетику роста при малых и больших переохлаждениях.

Введены два феноменологических параметра: параметр g, характеризующий размытость границы раздела фаз, и β, который устанавливает связь между диффузионными переходами в жидкости и на границе фаз. Эти два параметра фигурируют в разных комбинациях во многих выражениях для скоростей роста совершенных и дефектных кристаллов в различных режимах. Таким образом, если для некоторого материала имеется достаточное количество данных, возможно большое число независимых определений β и g.

3. Обсуждено значение различных экспериментальных наблюдений. Для выявления механизма слоистого роста можно использовать многие наблюдения. Как ни странно, для доказательства механизма нормального роста известно очень мало точных критериев.

4. Существующие экспериментальные данные для металлов, органических и неорганических соединений проанализированы с точки зрения получения информации о механизме процесса на границе фаз. Мы заключили, что слоистый рост имел место во всех случаях, о которых имелись соответствующие сведения. В нескольких случаях выявлены данные, подтверждающие переход к нормальному механизму роста.

5. В некоторых случаях оказалась возможной оценка численных значений параметров β и g. Для трех веществ, о затвердевании которых имеется большее количество сведений, показано, что с разумной точностью теория количественно самосогласуется. Значения g свидетельствуют о двух- или трехслойной границе твердой и жидкой фаз; значения β существенно зависят от формы молекул.

6. Высказаны соображения о последующих исследованиях.

M.I.T., Cambridge, Mass.
General Electric Research Laboratory,
Schenectady, New York.
Xerox Corporation,
Rochester, New York.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. M. Volmer, Kinetic der Phasenbildung, T. Steinkopf, Dresden, 1939.
2. F. C. Frank, Disc. Faraday Soc. 5, 48 (1949).
3. W. K. Burton and N. Cabrera, Disc. Faraday Soc. 5, 132 (1949).
4. H. A. Wilson, Phil. Mag. **50**, 238 (1900).
5. J. Frenkel, Physik. Z. Sov. **1**, 498 (1932).
6. B. Chalmers, Growth and Perfection of Crystals, ed. R. H. Doremus, D. Turnbull and B. V. Roberts, John Wiley, New York, 1958, p. 291.
7. G. W. Sears, J. Chem. Phys. **23**, 1630 (1955).
8. W. B. Hillig and D. Turnbull, J. Chem. Phys. **24**, 914 (1956). (Имеется русский перевод в сб. «Элементарные процессы роста», М., ИЛ, 1959, стр. 291.)
9. G. W. Sears, J. Phys. Chem. Solids. **2**, 37 (1957).
10. J. B. Hudson and G. W. Sears, J. Chem. Phys. **35**, 1509 (1961).
11. F. Hock and K. Neumann, Z. Physik. Chem. N.F. **2**, 241 (1954).
12. R. L. Parker and L. M. Kushner, J. Chem. Phys. **35**, 1345 (1961).
13. G. W. Sears, J. Chem. Phys. **24**, 868 (1956). (Имеется русский перевод в сб. «Элементарные процессы роста», М., ИЛ, 1959, стр. 233.)
14. G. W. Sears, J. Chem. Phys. **33**, 563 (1960).
15. C. R. Morelock, частное сообщение; Acta Metallurgica **10**, 161 (1962).
16. J. W. Cahn, Acta Metallurgica **8**, 554 (1960). (См. перевод в настоящем номере журнала, стр. 677.)
17. W. B. Hillig, Kinetics of High Temperature Processes, Ed. by W. D. Kingery, Technology Press, MIT (1959), pp. 127—135.
18. W. B. Hillig, частное сообщение (будет опубликовано).
19. F. C. Frank, Disc. Faraday Soc. 5, 186 (1948).
20. G. F. Bolling and W. A. Tiller, J. Appl. Phys. **32**, 2587 (1961).
21. D. Turnbull, J. Appl. Phys. **21**, 1022 (1950).

22. W. B. Hillig, Growth and Perfection of Crystals, ed. R. H. Doremus, B. W. Roberts and D. Turnbull, John Wiley, New York, 1958, p. 350.
23. J. J. Kramer and W. A. Tiller, J. Chem. Phys. **37**, 841 (1962).
24. W. Kost, Z. Electrochem. **57**, 431 (1953).
25. K. Neumann and G. Micus, Z. Physik. Chem. **2**, 25 (1954).
26. G. Horvay and J. W. Cahn, Acta Metallurgica **9**, 695 (1961).
27. J. Herenguel, Rev. Met. **46**, 309 (1949).
28. K. T. Aust, F. M. Krill and F. R. Morral, Trans. Amer. Inst. Min. (Metall.) Engrs. **194**, 865 (1952).
29. W. Roth and M. Schippers, Z. Metall. **47**, 78 (1956).
30. F. F. Kramer and W. A. Tiller, J. Chem. Phys. **42**, 257 (1965).
31. A. Rosenberg and W. C. Winegard, Acta Metallurgica **2**, 342 (1954).
32. G. T. Orrek, Ph. D. Dissertation, Harvard Univ., 1958.
33. W. B. Hillig and J. W. Cahn (будет опубликовано).
34. J. B. Hudson, частное сообщение.
35. E. Billing and P. J. Holmes, Acta Cryst. **8**, 353 (1955).
36. E. Billig, Proc. Roy. Soc. Lond. **A229**, 346 (1955).
37. E. Billig and P. J. Holmes, Acta Metallurgica **5**, 53 (1957).
38. A. J. Bennett and R. L. Longini, Phys. Rev. **116**, 53 (1959).
39. D. R. Hamilton and R. G. Seidensticker, J. Appl. Phys. **31**, 1165 (1960).
40. J. R. O'Connor, J. Electrochem. Soc. **110**, 338 (1963).
41. R. S. Wagner and H. Brown, Trans. Met. Soc. AIME **224**, 1185 (1962).
42. A. Van Hook, Crystallization, Theory and Practice, New York, Reinhold, 1961.
43. W. B. Hillig, Abstracts of Papers of 130th Meeting of Amer. Chem. Soc., Atlantic City, 1956, p. 10R.
44. C. S. Lindenmeyer, G. T. Orrek, K. A. Jackson and B. Chalmers, J. Chem Phys. **27**, 822 (1957).
45. D. Gernez, Compt. Rend. **95**, 1278 (1882).
46. R. E. Powell, T. S. Gilman and J. H. Hildebrand, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 2525 (1951).
47. A. Leontjewa, Acta Physicochim. URSS **16**, 97 (1942).
48. J. B. Hudson, W. B. Hilling and R. M. Strong, J. Phys. Chem. **63**, 1012 (1959).
49. W. K. Murphy, E. I. Hormats and G. W. Sears, J. Chem. Phys. **4** , 1843 (1964).
50. М. И. Козловский, Кристаллография **3**, 209 (1958).
51. В. И. Данилов и В. И. Малкин, Ж. физ. хим. **27**, 1837 (1954).
52. В. И. Малкин, Ж. физ. хим. **28**, 1966 (1954).
53. H. Pollatschek, Z. Physik. Chem. **142A**, 289 (1929).
54. O. Jäntsch, Z. Kristallogr. **108**, 185 (1956).
55. M. Volmer and M. Marder, Z. Physik. Chem. **A154**, 97 (1931).
56. K. A. Jackson, Liquid Metals and Solidification, ASM, Cleveland, 1958, p. 174. (Имеется русский перевод «Жидкие кристаллы и их затвердевание», М., ИЛ, 1962, стр. 200.)
57. R. C. Sill and A. S. Skapski, J. Chem. Phys. **14**, 644 (1956).
58. W. B. Hillig, The Effect of Size on the Freezing Point of Water (готовится к печати).
59. D. Turnbull and R. E. Cech, J. Appl. Phys. **21**, 804 (1950).
60. H. J. de Nordwall and L. A. K. Stavely, J. Chem. Soc. 224 (1954).
61. Handbook of Chemistry and Physics. 44th ed., Chemical Rubber Publishing Co., 1962.
62. F. C. Kracek, N. L. Bowen and G. W. Morey, J. Phys. Chem. **41**, 1183 (1937).
63. C. S. Lindenmeyer, Ph. D. Dissertation, Harvard Univ., 1959.