

©1994 г.

НЕУСТОЙЧИВОСТЬ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕРМОКАПИЛЛЯРНОГО И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТОВ В ЖИДКИХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Е. Д. Эйдельман

Санкт-Петербургский химико-фармацевтический институт, 197376,
Санкт-Петербург, Россия
(Получена 11 октября 1993 г. Принята к печати 13 декабря 1993 г.)

Найдены условия возбуждения движения при совместном действии термоэлектрического и термокапиллярного эффектов в слое жидкости. Оказалось, что при подогреве снизу совместное действие создаваемых сил облегчает возможность возбуждения, а при нагреве сверху — термоэлектрический эффект должен преодолеть стабилизирующее действие термокапиллярности. На этой основе описана возможная картина плавления полупроводника (полуметалла) под действием излучения лазера.

1. Введение

В работах [1,2] была показана принципиальная возможность возбуждения конвекции (ячеистого движения) действием термоэлектрических сил (γ — коэффициент термоэдс, ϵ — диэлектрическая проницаемость жидкости) при нагревании («нагрев» — градиент температуры $|\nabla T| = A$) жидкого (плотности ρ) полупроводника (полуметалла) сверху. При нагревании сверху термоэлектрические силы для возбуждения движения (в масштабе толщины слоя h) должны преодолеть не только обычные силы диссипации (коэффициенты вязкости ν и температуропроводности κ), но и стабилизирующие движение силы плавучести (β — коэффициент объемного расширения, g — ускорение сил тяжести) и термокапиллярности ($\sigma = -d\alpha/dT$ — коэффициент термокапиллярности, отражающий зависимость коэффициента поверхностного натяжения α от температуры).

В реальных условиях нагрева — получения расплавов полуметаллов и полупроводников [3-6] действием лазерного излучения (разность температур «холодного» T_c и «горячего» T_h мест будет $T_h - T_c \simeq 10^3 \div 10^4$ К) — главным стабилизирующим фактором является термокапиллярность.

Действительно, плавучесть, термокапиллярность, термоэлектричество характеризуются безразмерными числами R (число Рэлея), M (число Марангони), $\mathcal{E} = I^2$ («термоэлектрическое» число)

$$R = \frac{\beta g A h^4}{\nu \kappa}, \quad M = \frac{\sigma A h^2}{\rho \nu \kappa}; \quad \mathcal{E} = I^2 = \frac{\varepsilon \gamma^2 A^2 h^2}{\rho \kappa \nu}. \quad (1)$$

Эти числа показывают вклад перечисленных выше сил относительно сил диссипации.

Сравнивая безразмерные числа, легко найти такие характерные значения h_{RI} , $h_{MI} = h_c$ и h_{RM} , где при больших толщинах слоя преобладает действие сил, определяемых первым индексом, а при масштабах движения меньших, чем характерный, действуют в основном силы, определяемые вторым индексом. Находим

$$h_{RI} = \left(\frac{\kappa \nu \varepsilon \gamma^2}{\beta^2 g^2 \rho} \right)^{1/6}, \quad h_{RM} = \left(\frac{\sigma}{\rho \beta g} \right)^{1/2}, \quad h_c = h_{MI} = \left(\frac{\rho \kappa \nu \varepsilon \gamma^2}{\sigma^2} \right)^{1/2}. \quad (2)$$

Подставляя величины

$$\rho \simeq (1 \div 10) \text{ г/см}^3, \quad \beta \simeq (9 \div 6) \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}, \quad \gamma = 10 \div 100 \text{ мкВ/К}, \\ \nu \simeq \kappa \simeq 5 \cdot 10^{-2} \div 1 \text{ мм}^2/\text{с}, \quad \sigma \simeq (1 \div 10) \cdot 10^{-5} \text{ Н}/(\text{м} \cdot \text{К}), \quad (3)$$

соответствующие полупроводниковым материалам, легко установить, что реально наблюдаемым толщинам расплавов ($h \simeq 30 \div 100 \text{ мкм}$) соответствует $h < h_c$, что подтверждает сделанный выше вывод о том, что главным стабилизирующим фактором является термокапиллярность [7]. Глубина зоны расплава определяется величиной $h_c \simeq 0.1 \text{ мм}$.

2. Постановка задачи

Процесс плавления полупроводника можно представить себе следующим образом. Жидкость в первоначально расплавленном тонком ($h \ll h_c$ и $h \ll h_{RI}$) слое приходит в движение из-за неустойчивости, вызванной возникшими термоэлектрическими силами. По мере утолщения слоя расплава начинают действовать стабилизирующие силы термокапиллярности, и движение прекращается. Горячая жидкость не попадает на дно, и плавление замедляется (прекращается). Поэтому в уравнениях необходимо учесть термоэлектрические силы и отбросить силы плавучести.

Итак, система должна состоять из уравнений движения (Навье-Стокса), уравнений неразрывности, теплопроводности и уравнений электростатики [8-10]:

$$\frac{\nabla p_1}{\rho_0} - \nu \Delta \mathbf{v} = \frac{en_1 \mathbf{E}_0}{\rho_0}, \quad (4)$$

$$\text{div } \mathbf{v} = 0, \quad (5)$$

$$\kappa \Delta T_1 = (\mathbf{v} \nabla) T_0, \quad (6)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{E}_1 = \frac{en_1}{\varepsilon}, \quad (7)$$

$$\operatorname{div}(\mathbf{E}_1 - \gamma \nabla T_1) = 0. \quad (8)$$

Эти уравнения линеаризованы по малым отклонениям скорости \mathbf{v} , температуры $T_1 = T - T_0$, давления $p_1 = p - p_0$, напряженности электрического поля $\mathbf{E}_1 = \mathbf{E} - \mathbf{E}_0$ и концентрации электрического заряда n_1 (e — заряд носителя) от их равновесных значений. «Внешнее» поле $\mathbf{E}_0 = \gamma \nabla T_0$ — чисто термоэлектрическое и поэтому в стационарном состоянии скорость и концентрация заряда до возбуждения неустойчивости отсутствуют. Жидкость считается несжимаемой, а переход к конвекции — апериодическим.

Из записанной системы легко исключить заряд и температуру

$$en_1 = \varepsilon \gamma \Delta T_1 = \frac{\varepsilon \gamma}{\kappa} (\mathbf{v} \nabla) T_0. \quad (9)$$

Исключая давление взятием оператора $\operatorname{rot} \operatorname{rot} = \nabla \operatorname{div} - \Delta$, получим для проекции z уравнения движения

$$\left(\Delta^2 + \frac{\varepsilon \gamma^2 A^2}{\kappa \nu} \Delta_{\perp} \right) v_z = 0, \quad (10)$$

где $\Delta_{\perp} = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$.

В соответствии с общими идеями [9] нужно анализировать произвольное возмущение, разложив его по полной системе базисных функций, и изучать устойчивость каждой из них. Для рассматриваемой задачи (бесконечный в двух направлениях x и y слой) применяется разложение по двумерным периодическим волнам, т.е. считаем все величины имеющими зависимость в форме

$$\exp \left[i \left(k_x \frac{x}{h} + k_y \frac{y}{h} \right) \right], \quad (11)$$

где $k_{\perp}^2 = k_x^2 + k_y^2 = s^2$ — волновой вектор, а его компоненты $k_x = 2\pi h / \lambda_x$, $k_y = 2\pi h / \lambda_y$, $k_{\perp} = 2\pi h / \lambda$ определяют размеры ячейки λ_x , λ_y , λ в соответствующих направлениях.

Задача должна решаться с обычными граничными условиями. При расплавлении нагревом сверху естественными являются условия на нижней «твердой» границе $v_z = \partial v_z / \partial z = 0$ при $z = 0$ и условия, учитывающие термокапиллярность на верхней «свободной» границе,

$$v_z = 0, \quad \rho_0 \nu \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2} = \mp \sigma \Delta_{\perp} T_1 \quad \text{при } z = h, \quad (12)$$

где верхний знак соответствует подогреву снизу, а нижний — подогреву сверху. Термоэлектрический эффект в этих граничных условиях учитывать не надо, так как оценки показывают, что его вклад незначителен.

Условия на температуру на нижней границе (с массивом образца) — «изотермические», $T_1 = 0$, а на верхней границе — учитывающие условия теплоотдачи (коэффициент η):

$$\frac{\partial T_1}{\partial z} = -\frac{\eta}{\kappa \rho_0 C_p} T_1, \quad \frac{\partial T_1}{\partial z} = -\frac{B}{h} T_1, \quad B = \frac{\eta h}{\kappa \rho_0 C_p}. \quad (13)$$

Кроме уже разъясненных обозначений введена величина C_p — теплоемкость жидкости при постоянном давлении, а в целом $\kappa\rho_0 C_p$ — коэффициент теплопроводности расплава; B — число Био, характеризующее теплоотдачу. Термокапиллярный эффект наиболее выпукло проявляется в условии отсутствия теплоотдачи (в условиях «теплоизолированности»), т.е. при $B = 0$ и соответственно при $\partial T_1/\partial z = 0$.

3. Определение условий возбуждения

Поставленную задачу удобно переписать в безразмерной форме. Вводя лишь одну естественную единицу — толщину слоя h для длины, можно записать уравнение (10) в форме

$$\left[(D^2 - s^2)^2 - I^2 s^2 \right] v_z = 0, \quad (14)$$

где $D = d/dz$, а $s = k_{\perp}$. Вводя единицы температуры $A h \nu / \kappa$ и скорости ν/h , можно записать уравнение теплопроводности (6) как $\Delta T_1 = v_z$, а граничное условие термокапиллярности (12) как $D^2 v_z = \mp M s^2 T_1$. Тогда, используя обозначения $p = s\sqrt{I/s+1}$, $r = s\sqrt{I/s-1}$, можно сформулировать задачу на собственные значения. Это двойная задача, так как и уравнения, и граничные условия однородны. Нетривиальные решения (нарастающие) существуют, лишь если выполняется условие (при $B = 0$)

$$\pm \frac{I^2}{M} = 1 \frac{I \operatorname{sh}(s) \operatorname{sh}(p) \operatorname{sh}(r) + p \operatorname{sh}(r) - r \operatorname{sh}(p)}{\operatorname{ch}(s) [r \operatorname{sh}(p) \operatorname{ch}(r) - p \operatorname{sh}(r) \operatorname{ch}(p)]}. \quad (15)$$

Это трансцендентное уравнение для A , ведь I и M фактически меняются лишь при изменении нагрева A . Его решения подлежат еще минимизации по $k_{\perp} = s$. Такое минимальное значение определяет размер первоначально возникающей ячейки.

Естественно, что в отсутствие термоэлектрического эффекта формула (15) переходит в известные соотношения (см., например, [10]), имеющие решения $\lambda^* \simeq 3h$ и $M^* \simeq 80$ лишь при подогреве снизу. В отсутствие термокапиллярного эффекта задача решена в [1,2]. Оказалось, что $\lambda^* \simeq 2h$ и $I^* \simeq 6.5$ независимо от направления нагрева.

4. Исследование взаимного влияния термоэлектрического и термокапиллярного эффектов

Такое исследование основано на использовании связи

$$I = \frac{h_c}{h} M, \quad (16)$$

которая, очевидно, следует из соотношений (1) и (2). Именно эта простая связь показывает, что в толстых слоях ($h \gg h_c$) в механизме возбуждения преобладает термокапиллярный эффект, а в тонких ($h \ll h_c$) — термоэлектрический.

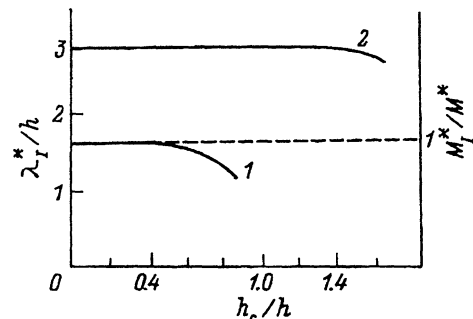


Рис. 1. Облегчение условий возбуждения конвекции термоэлектрическими силами в тонких слоях. Нагревание снизу. Кривые построены в зависимости от обратной толщины слоя $1/h$ (h_c — толщина слоя, при которой действие термокапиллярных и термоэлектрических сил было бы эквивалентно). 1 — необходимое для возбуждения число Марангони M_I^* ($M^* \simeq 80$). 2 — продольный размер λ_I^* ячейки, возникающей при возбуждении.

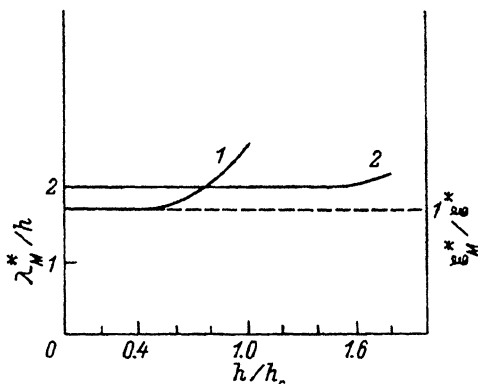


Рис. 2. Подавление возбуждения термоэлектрической конвекции силами поверхностного натяжения в слоях большой толщины. Нагревание сверху. Кривые построены в зависимости от толщины слоя h (h_c — толщина слоя, при которой действие термоэлектрических и термокапиллярных сил было бы эквивалентно). 1 — необходимое для возбуждения неустойчивости число \mathcal{E}_M^* ($\mathcal{E}^* = 4\pi^2$). 2 — продольный размер ячейки λ_M^* , возникающей при возбуждении.

Подставляя I в условие возбуждения (15), можно найти критическое число Марангони M_I^* из уравнения $\partial M/\partial s = 0$. Число M_I^*/M^* , учитывающее влияние термоэлектрического эффекта, представлено на рис. 1 (кривая 1, ось справа). Там же приведена величина λ_I^*/h (кривая 2, ось слева). Обе величины построены в зависимости от h_c/h (ось абсцисс). Конечно, возбуждение возможно только при подогреве снизу. Из кривых видно, что при уменьшении толщины термоэлектрический эффект облегчает условия возбуждения термокапиллярной конвекции. Относительный размер ячейки λ_I^*/h при этом также немного уменьшается. Таким образом, из-за влияния термоэлектрического поля возможна «домарангониевская» конвекция. Подставляя

$$M = \frac{h}{h_c} I \quad (17)$$

в условие возбуждения, можно найти критическое термоэлектрическое число $\mathcal{E}^* = (I^*)^2$ из уравнения $\partial I/\partial s = 0$. Число $\mathcal{E}_M^*/\mathcal{E}^*$, учитывающее влияние термокапиллярного эффекта, представлено на рис. 2 (кривая 1, ось справа). Там же приведена величина λ_M^*/h (кривая 2, ось слева). Обе величины построены в зависимости от h/h_c . Возбуждение исследуется при подогреве сверху. Результаты исследования возбуждением при подогреве снизу фактически те же, что и представленные на рис. 1, если заменить I на M , а M на I , только кривая 2 будет исходить из числа 2, а не 3 и загибаться вверх, да по оси абсцисс нужно откладывать h/h_c . Возвращаясь к анализу возбуждения при подогреве сверху, видим, что по мере увеличения толщины слоя требуются

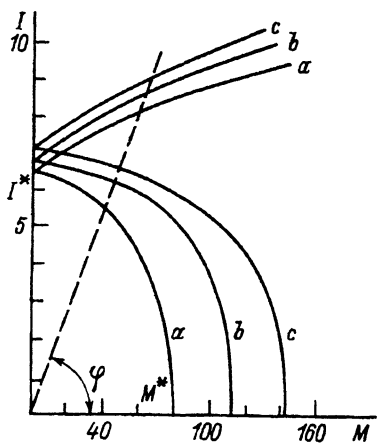


Рис. 3. Кривые нейтральной устойчивости для случая, когда поверхностное натяжение (термокапиллярные силы) и термоэлектрические силы действуют на жидкость слоя. M — число Марангони ($M^* \approx 80$), $\varepsilon = I^2$ — «термоэлектрическое» число ($I^* \approx 2\pi$). B — число Био, характеризующее теплоотдачу с верхней свободной границы. При $B = 0$ граница теплоизолирована. Нижняя граница — твердая и изотермическая. Кривые 1 соответствуют подогреву снизу, кривые 2 — подогреву сверху. B : $a - 0$, $b - 2$, $c - 4$. Пунктирная прямая показывает как определить значения M и I для конкретной жидкости и заданной толщины слоя, характеризуемые таким углом наклона, что $\operatorname{tg} \varphi = h_c/h$ (h_c — толщина слоя, при которой действие термоэлектрических и термокапиллярных сил было бы эквивалентно).

все большие значения числа ξ_M^* , а значит, и все большие значения A^* для данной конкретной жидкости (расплава). Относительный же размер ячейки λ_M^*/h из-за влияния термокапиллярного эффекта постепенно увеличивается, становясь больше двух. Таким образом, при подогреве сверху термокапиллярность стабилизирует, ухудшает условия возбуждения, возможные только из-за действия термоэлектрического эффекта.

Те же результаты представлены и на рис. 3, где построены зависимости чисел M и I (кривые — границы устойчивости) при постоянном s и различных значениях параметра — числа Био (B). Кривые 1 построены для условий подогрева снизу. Эти кривые очень похожи на известные зависимости для M и R (см., например, [10]). Принципиально другой вид имеют кривые 2, построенные для условий подогрева сверху. Видно, что при нагреве снизу эффекты термокапиллярности и термоэлектричества суммируются, «помогая» друг другу в создании возможностей возбуждения движения. При подогреве сверху термокапиллярный эффект препятствует действию термоэлектрического.

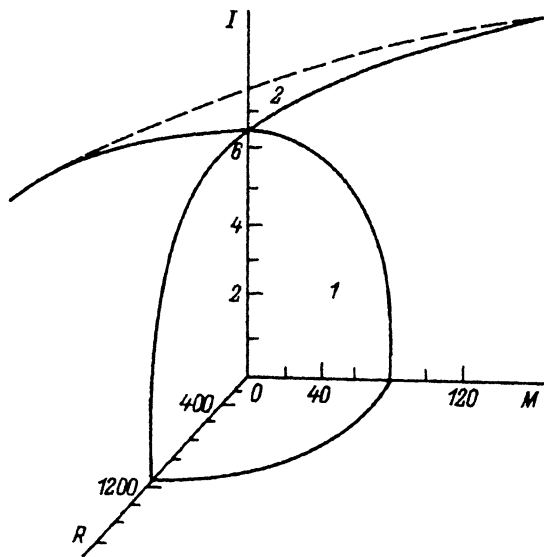
Рис. 3 позволяет определять значения M и I , которые необходимы для создания движения в слое данной конкретной жидкости толщиной h . Для этого из начала координат необходимо провести прямую (см. рис. 3, пунктир). Наклон прямой определяется значением угла φ , а тангенс этого угла

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{h_c}{h} = \frac{1}{h} \left(\frac{\rho \chi \nu \varepsilon \gamma^2}{\sigma^2} \right)^{1/2} \quad (18)$$

определяется условиями опыта. Пересечение этой прямой с кривыми границ устойчивости и определяет значения M и I .

Представленные на рис. 4 поверхности — границы устойчивости при учете совместного действия в жидкости (расплаве) эффектов плавучести, термокапиллярности и термоэлектричества. Характер поверхности 1, подобный характеру кривых 1 на рис. 3, — это граница устойчивости при подогреве снизу. Характер поверхности 2, подобный характеру кривых 2 на рис. 3, — это граница устойчивости при подогреве сверху. Проводя прямую из начала координат, можно определить значения R , M , I по точке пересечения этой прямой

Рис. 4. Поверхности нейтральной устойчивости, когда плавучесть, поверхностное натяжение и термоэлектричество действуют в жидком слое вместе. Поверхность около начала координат (1) соответствует подогреву снизу; поверхность, уходящая вверх, (2) — подогреву сверху. R — число Рэлея, M — число Марангони, $\mathcal{E} = I^2$ — термоэлектрическое число. Поверхности построены в условиях наиболее близких к имеющимся на опыте. Нижняя граница — твердая, изотермическая, верхняя — свободная и теплоизолированная. При других условиях теплоотдачи с верхней границы слоя вид поверхности нейтральной устойчивости качественно не изменится, но она пройдет над построенной поверхностью.



с поверхностью границ устойчивости. Провести прямую для данной конкретной жидкости при заданной толщине слоя можно, используя тангенсы углов наклона ее проекций на координатные плоскости. Эти тангенсы можно вычислить, используя связи чисел R , M , I , подобные связям (16) и (17).

Из рис. 4 видно, что при подогреве снизу все три эффекта действуют в «одном направлении», способствуя возбуждению неустойчивости. При подогреве сверху плавучесть (R) и термокапиллярность (M) стабилизируют возбуждение, которое создает лишь преодолевающим их действием термоэлектрического эффекта. Поверхности на рис. 4 проведены при значении числа Био $B = 0$, т.е. в условиях теплоизолированности верхней свободной границы. При наличии теплоотдачи с верхней поверхности жидкости поверхности границ устойчивости пошли бы выше поверхностей, построенных соответственно для случая подогрева снизу и сверху.

5. Глубина зоны плавления

Все сказанное верно, пока энергия лазерного импульса лишь немного превышает энергию, необходимую для плавления. Так, для сталей эта величина составляет 5 Дж/мм^3 . Если это условие нарушено, то возникает интенсивное испарение расплава, которое и определяет в дальнейшем условия плавления.

Не соответствуют рассмотренной модели и условия стационарного («бесконечно» долгого) прогрева, когда при достаточной разности температур $T_h - T_c$ может расплавиться просто за счет теплопроводности слой сколь угодно большой глубины.

Однако реальные условия таковы [4,5], что время импульса (миллисекунды) как раз порядка характерного времени конвективного движения $h^2/\nu \lesssim 10^{-3} \text{ с}$, и поэтому глубина проплавления качественно определяется именно балансом термоэлектрических и термокапиллярных сил.

Из изложенного следует, что глубина зоны плавления h не должна превышать величины h_c , определяемой соотношением (2). В действительности такая глубина должна быть даже несколько меньше h_c , ведь необходимо преодолеть еще и силы диссипации.

Первоначально, при малых h , горячая жидкость быстро (за время, прямо пропорциональное h^2) «проворачивается» и отдает тепло «холодному» дну, которое интенсивно плавится.

При приближении h к h_c возможности перемещения жидкости уменьшаются, тепло подается только простой теплопроводностью, т.е. в гораздо меньших количествах (в единицу времени), интенсивность плавления замедляется. В дальнейшем, если действие лазерного импульса не прекратилось, верхние горячие слои получают дополнительную энергию, которая приводит к испарению.

Заклучение

Рассмотренные математические модели имеют прямое отношение к экспериментам по расплавлению полупроводниковых материалов лазерным излучением [3-6]. Общепринятое объяснение возникновения движения в расплавленной зоне как результата давления пара [11-13] невозможно в условиях, когда энергия лазерного импульса почти целиком расходуется на плавление. Кроме того, в условиях быстрого остывания, столь быстрого, что на поверхности расплава фиксируются поверхностные волны [4,5], трудно понять отсутствие в таких опытах кратеров значительной глубины. Все это свидетельствует о необходимости исследования других механизмов и возможностей возбуждения.

Конечно, модель слоя не вполне отражает реальные условия эксперимента. Возникают вопросы о корректности линеаризации граничных условий для уравнения теплопроводности и возможности использования условия теплоизолированности. Расчеты, представленные на рис. 3 (соответствующие поверхности на рис. 4 не приведены, чтобы не загромождать его, но их положение над приведенной поверхностью очевидно), показывают, что учет условий теплоотдачи ($B \neq 0$) не приводит к качественному изменению расчетных соотношений λ/h , т.е. ширины и глубины зоны расплава — параметров ячейки. Более того, при значениях $B \gtrsim 2$ это соотношение увеличивается. В реальных опытах из-за различных условий теплоотдачи возникает сильный разброс значений λ и h . Ясно, однако, что полный учет нелинейных граничных условий в реальной геометрии опыта не приведет к качественному изменению полученных результатов.

Все это показывает, что введение в рассмотрение термоэлектрического эффекта может быть полезно для понимания процессов, происходящих при плавлении полупроводниковых материалов лазерным излучением. Такое понимание важно для разработки и применения полупроводниковых технологий. Так, например, видимо, не следует ожидать, что увеличение глубины проплавленной зоны будет происходить при увеличении времени воздействия (свыше 10 мс), так же быстро, как и при меньших временах, что не может не сказаться на эффективности.

Список литературы

- [1] Е.Д. Эйдельман. ЖЭТФ, **103**, 1633 (1993).
- [2] Е.Д. Эйдельман. ЖЭТФ, **104**, 3058 (1993).
- [3] Л.Н. Александров. *Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок* (Новосибирск, Наука, 1985).
- [4] Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, А.Н. Кокора. *Физика и химия обраб. материалов*, вып. 6, **14** (1972).
- [5] А.И. Бетанелли, Л.П. Даниленко, Т.М. Лолодзе и др. *Физика и химия обраб. материалов*, вып. 6, **22** (1972).
- [6] С.П. Карпов, Ю.В. Ковальчук, Ю.В. Погорельский. ФТП, **20**, 1945 (1986).
- [7] А.А. Бугаев, В.А. Лукошин, В.А. Урпин, Д.Г. Яковлев. ЖТФ, **58**, 908 (1988).
- [8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Гидродинамика* (М., Наука, 1986).
- [9] S. Chandraseckhar. *Hydrodynamic and Hydromagnetic stability* (Oxford, University Press, 1961).
- [10] Г.З. Гершуни, Е.М. Жуховицкий. *Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости*(М., Наука, 1972).
- [11] Л.И. Миркин. *Физические основы обработки материала лучами лазера* (М., Изд-во МГУ, 1975).
- [12] Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, А.Н. Кокора. *Лазерная обработка материалов* (М., Машиностроение, 1975).
- [13] А.Г. Григорьянц. *Основы лазерной обработки материалов* (М., Машиностроение, 1989).

Редактор В.В. Чалдышев

Instability due to Thermocapillar and Thermoelectric Effects in Liquid Semiconductors

E.D. Eidelman
