

01;03

©1994 г.

УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА ТОЛЩИНУ ПЛЕНКИ ЖИДКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА

Е. Д. Эйдельман

При подогреве слоя жидкого полупроводника (полуметалла) в дополнение к обычно рассматриваемым силам необходимо учитывать силу, возникающую из-за термоэлектрического эффекта. Оказывается, что под действием термоэлектрического поля меняется и толщина слоя. Решается задача о вычислении изменения толщины пленки жидкого полупроводника (полуметалла) в условиях, когда слой подогревается сверху. Такие условия осуществляются реально при расплавлении материалов излучением лазера. Оказалось, что учет термоэлектрического эффекта приводит к возможности возбуждения конвективной неустойчивости, объяснение которой без его учета невозможно. Предсказывается, что форма поверхности расплавленной пленки соответствует форме пологого кратера, объясняющего наблюдаемый вынос вещества из горячей области в холодную, т.е. от центра греющего импульса излучения к периферии.

Введение

Толщина пленки жидкого полупроводника (полуметалла) h зависит от условий нагрева [1], т.е. от разности температур вдоль поверхности $A = |\nabla T|$. Конечно, изменение толщины возможно только, если у пленки есть свободная поверхность. В жидких полупроводниках при определении формы поверхности наряду с силами тяжести и поверхностного натяжения необходимо учитывать и порождаемую термоэлектрическим полем термоэлектрическую силу [2,3].

Цель настоящей работы — учесть влияние термоэлектричества на толщину пленки жидкого полупроводника (полуметалла), если температура T и соответственно плотность ρ зависят от координаты x вдоль слоя.

Оказывается, что учет термоэлектрического эффекта при подогреве слоя жидкого полупроводника (полуметалла) сверху приводит к образованию пологого кратера и выносу жидкости в “холодную” область.

1. Постановка задачи

Условие, определяющее толщину слоя (пленки), — это условие отсутствия скачка давления p на свободной поверхности. Такое условие должно записываться с учетом вклада поля [4], в том числе и термоэлектрического поля $E = \gamma A$, γ — коэффициент термоэдс. Вклад термоэлектрического поля важен именно при подсчете давления на свободной поверхности жидкого полупроводника (полуметалла), так как именно в жидких полупроводниковых материалах, например расплавах, существенны как коэффициент термоэдс, так и диэлектрическая проницаемость ϵ . Значение скачка давления можно записать в виде

$$p - p_0 = \rho g(h - z) - \frac{1}{2}\epsilon\gamma^2 A^2. \quad (1)$$

Учтено, что происходит смещение свободной поверхности на $h - z$ по оси z , перпендикулярной слою, и поэтому давление на поверхности жидкости создается силой тяжести (ускорение g). Пренебрегается изменением давления из-за искривления поверхности, что оправдано “тонкостью” пленки, т.е. тем, что характерный размер λ вдоль слоя гораздо больше h . По той же причине скорость “растекания” $v_x = v$ считается намного превышающей скорость “перемешивания” v_z .

Новым в формуле (1) является слагаемое $\epsilon\gamma^2 A^2 / 2$, равное плотности энергии термоэлектрического поля. Отклонение температуры отсчитывается от температуры в том месте “холодной” поверхности, где слой имеет толщину h_0 .

В тонкой пленке давление внутри жидкости можно считать таким же, как и на его поверхности, и поэтому компонента уравнения движения в направлении вдоль слоя имеет вид

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \rho\nu \frac{\partial^2 v}{\partial z^2}, \quad (2)$$

где ν — коэффициент кинематической вязкости.

Необходимо решать это уравнение совместно с обычными граничными условиями: условием “прилипания” $v = 0$ на нижней $z = 0$ твердой поверхности — подложке пленки и условием

$$\rho\nu \frac{\partial v}{\partial z} = \frac{dz}{dx} = -\sigma \frac{dT}{dx} = -\sigma A$$

на свободной поверхности. Последнее условие означает, что на свободной поверхности действуют термокапиллярные силы, т.е. силы, обусловленные зависимостью коэффициента поверхностного натяжения α от температуры. Величина $\sigma = -d\alpha/dT$ — коэффициент термокапиллярности, обычно $\sigma > 0$.

2. Формальное решение

Интегрируя дважды уравнение (2) по z , после подстановки в него давления (1) и с учетом граничных условий найдем

$$\rho\nu v = \left(\frac{1}{2}z^2 - zh\right) \left(g \frac{d(\rho h)}{dx} - \epsilon\gamma A \frac{dA}{dx}\right) - \frac{1}{2}g \left(\frac{1}{3}z^3 - zh^2\right) \frac{dp}{dx} + z \frac{d\alpha}{dx}.$$

Теперь необходимо использовать то, что движение жидкости в пленке замкнуто, т.е. в целом по сечению пленки поток жидкости по и против оси x одинаков,

$$\int_0^h v dx = 0.$$

Из этого условия получаем уравнение, определяющее толщину пленки,

$$\frac{1}{3}\rho d(h^2) + \frac{1}{4}h^2 d\rho = \frac{1}{g}d\alpha + \frac{2\varepsilon\gamma^2 Ah}{3g}dA. \quad (3)$$

Такое уравнение позволяет рассчитывать толщину пленки в каждой точке, если известно, как плотность ρ и коэффициент поверхностного натяжения α зависят от заданной функции — температуры $T = T(x)$. При слабом изменении температуры вдоль слоя найдем, что толщина слоя может быть вычислена по формуле

$$h^2 = h_0^2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{3/4} + \frac{3}{g\rho}(\alpha - \alpha_0) + \frac{2\varepsilon\gamma^2 T^2}{g\rho h_0} \left(1 - \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^{3/8} \right),$$

где h_0 — толщина слоя в том месте, в котором $p = p_0$, $\alpha = \alpha_0$ и $\rho = \rho_0$.

В отсутствие термоэлектрического эффекта эта формула переходит в решение, приведенное в [1].

3. Уравнение, определяющее толщину пленки жидкого полупроводника (полуметалла)

Перейдем к расчетам толщины полупроводниковой пленки в условиях, близких к реальным. Обычно такие пленки получают действием мощного импульса лазерного излучения [5-8]. В таких расплавах движение жидкости и распределение температуры взаимно обуславливают друг друга и оказывается, что $T = \lambda A = Abh$, где $b = \lambda/h$ — число, показывающее, во сколько раз размер расплавленной зоны в продольном направлении превышает глубину проплавления материала [9]. Температуру же в “нулевом” приближении можно считать заданной характеристикой “греющего” импульса, т.е. не зависящей от h . Конечно, температура при этом может зависеть от x .

Тогда уравнение (3) можно переписать в форме

$$h^2 = h_0^2 \left(\frac{\rho_0}{\rho} \right)^{3/4} - \frac{3\sigma}{g\rho^{3/4}} \int \rho^{-1/4} dT + \frac{2\varepsilon\gamma^2}{g\rho^{3/4}} \int \rho^{-1/4} T d \left(\frac{T}{h} \right). \quad (4)$$

4. Условия возбуждения неустойчивости в зоне расплава

В лазерном импульсе температура меняется как вдоль, так и поперек слоя. Под действием поперечного градиента температуры возбуждается неустойчивость и в результате может возникнуть ячеистое, конвективное движение.

Какая именно сила возбуждает движение в жидком слое, можно определить, сравнивая соответственно безразмерные числа

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

показывающие, насколько действие внутренней подъемной, термокапиллярной и термоэлектрической сил превышает действие диссипационных сил в данных условиях. Кроме уже разъясненных обозначений введены κ — коэффициент температуропроводности, характеризующий термическую диссипацию; $\beta = -1/\rho \partial \rho / \partial T$ — коэффициент теплового расширения жидкости расплава. Значения числа Рэлея R , при котором возбуждается конвекция без учета других факторов, как известно [10], $R_* \approx 1000$. Значения числа Марангони M , при котором ячеистое движение возбуждается термокапиллярным эффектом, $M_* \approx 80$ [11]. Соответствующее число, показывающее порог возбуждения неустойчивости термоэлектричеством, $\mathcal{E}_* = I_*^2 \approx 40$ [3].

При подогреве сверху, который реально и имеет место, неустойчивость может возбуждать только термоэлектричество, а рэлеевский и термокапиллярный механизмы лишь стабилизируют действие термоэлектрических сил, во всяком случае в обычных жидкостях, у которых $\beta > 0$ и $\sigma > 0$.

Сравнивая соответствующие безразмерные числа, можно установить, что термоэлектричество преобладает в тонких слоях, т.е. в слоях с толщиной меньше, чем меньшее из значений

$$h_M = \left(\frac{\rho \varepsilon \gamma^2 \nu}{\sigma^2} \right)^{1/2}; \quad h_R = \left(\frac{\varepsilon \gamma^2 \nu}{\beta^2 g^2 \rho} \right)^{1/6}.$$

Условие, что термоэлектрический эффект все-таки приводит жидкость в движение, а ни подъемная сила и сила, возникающая из-за температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения, не могут подавить неустойчивость, запишется, как

$$A > A_R \approx \frac{\rho \beta g h^2}{\varepsilon \gamma^2} \frac{\mathcal{E}_*}{R_*}; \quad A > A_M \approx \frac{\sigma}{\varepsilon \gamma^2} \frac{\mathcal{E}_*}{M_*}.$$

Сам же термоэлектрический эффект возбуждает конвективную неустойчивость, если нагрев превышает значение

$$A > A_I \approx \left(\frac{\rho \nu}{\varepsilon} \right)^{1/2} \frac{I_*}{\gamma h}.$$

Именно последнее условие наиболее сильное.

При нагревании сверху возможно возбуждение поверхностных волн [12]. Однако, во-первых, такие волны не могут создать движение внутри жидкого слоя на наблюдаемых глубинах и обеспечить проникновение туда легирующего вещества (глубины проникновения вольфрама в сталь достигают 150 мкм согласно [7,8]). Во-вторых, необходимо сравнить условия возбуждения конвекции и волн. В [12] показано, что для возбуждения волн необходим такой нагрев, чтобы выполнялось условие $A > A_w \simeq \rho g h / \sigma$.

Сравнивая условия возбуждения термоэлектрической конвекции и поверхностных волн, найдем [13]

$$\frac{A_w}{A_I} \simeq \left(\frac{\rho \varepsilon}{\kappa \nu} \right)^{1/2} \frac{\gamma g h}{\sigma I_*}$$

Термоэлектрическая конвекция возбуждается легче, если толщина расплавленного слоя меньше, чем

$$h < h_* \simeq \left(\frac{\kappa \nu}{\rho \varepsilon} \right)^{1/2} \frac{I_* \sigma}{\gamma g}$$

Оценки показывают $h_* \lesssim 1$ мм.

В условиях эксперимента [7] толщина жидкого слоя оказалась 0.1–0.03 мм, а значит, возбуждается первоначально именно термоэлектрическая конвекция.

Всегда считается (см., например, [10,11]), что свойства неустойчивости, возникающие первоначально, будут затем проявлять себя и впоследствии, когда явление становится развитым. Поэтому будем использовать обычные в теории конвекции жидкого слоя зависимости температуры и плотности от координаты вдоль слоя, а именно

$$\beta T_1 = a \cos(2\pi x / \lambda); \quad \rho = \rho_0(1 - \beta T_1). \quad (5)$$

Будем использовать и обычный закон для амплитуды (см. общие положения в [1,10,11]), а амплитуды термоэлектрической конвекции вычислены в [3]. Возьмем

$$a = \beta A h \frac{(\varepsilon - \varepsilon_*)^{1/2}}{\varepsilon_*} \frac{2\sqrt{2}}{\pi} \left(1 + \frac{h^2}{\lambda^2} \right)^{-1/2}$$

Таким образом, будем считать амплитуду конвективных величин пропорциональной квадратному корню из "надкритичности" $(T_h - T_h^*)^{1/2}$ корню из превышения реальной температуры нагрева на поверхности жидкости T_h над температурой, минимально необходимой для возбуждения неустойчивости T_h^* . Температура другой поверхности (температура подложки) считается неизменной.

5. Вычисление формы поверхности зоны расплава

Подставляя значения T и ρ в соответствии с формулой (5) в уравнение (4) при $\mathcal{E}/R \lesssim 1$ в области $x/h_0 \gg 1$ и считая, что толщина расплава h слабо отличается от первоначального значения h_0 — размера слоя одинаковой толщины, найдем наибольшие слагаемые в относительном изменении толщины слоя. Получим

$$\delta h = \frac{h - h_0}{h_0} = \frac{5}{16} a \left[\frac{2\mathcal{E}\pi^2 x}{R \lambda} - \frac{6}{5} \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \right]. \quad (6)$$

Отсюда видно, что толщина слоя при движении по слою от горячих областей (от центра импульса излучения) к холодным (к периферии) постепенно возрастает. Наклон поверхности определяется величиной $a\mathcal{E}/R$ и невелик, что соответствует допущениям принятой модели. Координаты точек, в которых отклонения от первоначальной ровной поверхности экстремальны, равны

$$x_{\text{extr}} = \frac{\lambda}{2\pi} \left[\arccos\left(\frac{5\pi \mathcal{E}}{6R}\right) - \frac{\pi}{2} \right]. \quad (7)$$

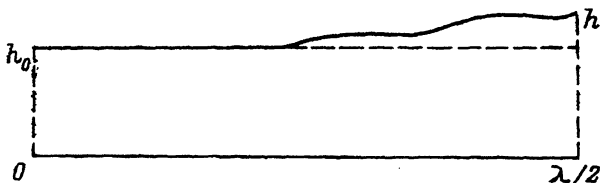
Наибольшая разность толщин слоя будет

$$(\delta h)_{\text{extr}} = \frac{3a}{8} \left(1 - \left(\frac{5\pi \mathcal{E}}{6R} \right)^2 \right)^{1/2} \simeq \frac{3a}{8}. \quad (8)$$

До сих пор считалось, что градиент температуры вдоль слоя A_x превышает градиент температуры поперек жидкости A_z . Реально возможно, что это величины одного порядка или даже A_z — градиент температуры перпендикулярно слою превышает A_x . В этом случае решения (6)–(8) сохраняются, но необходимо в числе \mathcal{E} заменить A^2 на произведение $A_x A_z$.

В общем случае поставленная выше (см. раздел 4) задача должна решаться численно. Такое решение подтверждает, что качественно формулы (6)–(8) правильно отражают его свойства.

Характерный вид формы поверхности приведен на рис. 1. Наклон поверхности совпадает с результатами, которые получаются в модельном решении (см. (6)), а осцилляции с длиной волны, меньшей, чем λ , проявляют себя лишь у края расплавленной зоны. Расчеты проводились при соотношении размеров зоны расплава $\lambda/h_0 = b = 40-100$,



Модель расплавленной зоны жидкого полупроводника (полуметалла) с формой поверхности, обусловленной действием термоэлектрического эффекта. Соотношение размеров вдоль слоя λ и перпендикулярно слою h_0 около 45, что соответствует среднему значению этого соотношения, наблюдаемому на опыте [8].

соответствующих реальным соотношениям, измеренным в [8]. Для учета условий теплоотдачи (η — коэффициент теплоотдачи) со свободной поверхности формула (4) может быть заменена соотношением

$$\delta h = \frac{3}{8}\beta T + \frac{2M}{R} - \frac{11}{13} \frac{\varepsilon B}{b^2 R^2} \beta T - \frac{\varepsilon h_0}{R} \int_0^x (1 + \beta T) \frac{\partial^2(\beta T)}{\partial x^2} dx,$$

где $B = \eta h_0 / (C_p \rho \kappa)$ — число Био (C_p — теплоемкость жидкости при постоянном давлении).

Однако результаты вычислений от этого качественно не изменяются и их основные свойства по-прежнему могут быть найдены из зависимостей (6)–(8).

6. Сравнение с экспериментом

Факт выноса вещества из центра (более нагретой области) на края расплавленной зоны подтверждается в [5–8]. Кратер, однако, есть, видимо, результат испарения, а образование поднятого края — результат давления пара.

Для проверки результатов, изложенных выше, были бы интересны исследования формы образовавшегося кратера в экспериментах, подобных описанным в [7], при греющих импульсах, энергии которых лишь ненамного превышает энергию, необходимую для расплавления. К сожалению, в [7,8] смесь Fe–W–C (с теплотой плавления 5 Дж/мм³) исследовалась с сугубо технологическими целями — исследовалась возможность легирования стали с целью ее упрочения. Условия, в которых роль испарения и соответственно роль давления пара невелика могла бы проявиться, могли бы выявить возможности образования кратера из-за термоэлектричества.

Список литературы

- [1] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Гидродинамика. М.: Наука, 1986. 736 с.
- [2] Иоффе И.В., Калинин И.В., Эйдельман Е.М. // Письма в ЖТФ. 1976. Т. 2. Вып. 9. С. 395–396.
- [3] Эйдельман Е.Д. // ЖЭТФ. 1993. Т. 103. Вып. 5. С. 1633–1643.
- [4] Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 622 с.
- [5] Карпов С.П., Ковальчук Ю.В., Погорельский Ю.В. // ФТП. 1988. Т. 20. Вып. 11. С. 1945–1949.
- [6] Александров Л.Н. Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. Новосибирск: Наука, 1985. 289 с.
- [7] Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Кокора А.Н. // Физ. и хим. обраб. материалов. 1972. № 6. С. 14–21.
- [8] Бетанелли А.И., Даниленко Л.П., Лоладзе Т.Н. и др. // Физ. и хим. обраб. материалов. 1972. № 6. С. 22–26.
- [9] Эйдельман Е.Д. // ЖЭТФ. 1993. Т. 104. Вып. 3. С. 3058–3069.
- [10] Chandrasekhar S. Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability. Oxford: University Press, 1961. 659 p.
- [11] Гершуни Г.З., Жуговичский Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М.: Наука, 1972. 389 с.
- [12] Левченко Е.Б., Черняков А.Л. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. Вып. 1. С. 202–209.
- [13] Иоффе И.В., Эйдельман Е.Д. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 2. С. 9–11.

Санкт-Петербургский
химико-фармацевтический институт

Поступило в Редакцию
8 сентября 1993 г.