

Ewald WYSTEMP

ZALEŻNOŚĆ PRĘDKOŚCI ELEKTROKRYSZTALIZACJI
OD NATĘŻENIA PRĄDU ELEKTRYCZNEGO

Streszczenie. W pracy przedstawiono izotermiczny proces elektrokryształizacji materiałów przewodzących prąd elektryczny. Do odprowadzenia ciepła krystalizacji wykorzystano zjawisko termoelektryczne Peltiera. Omówiono możliwość sterowania prędkością elektrokryształizacji za pomocą zmian gęstości prądu elektrycznego.

1. WPROWADZENIE

Czyste substancje, w których atomy tworzą regularne układy zwane siecią krystaliczną, znajdują liczne zastosowanie we współczesnej mechanice i elektronice. Przemysł produkujący elementy elektroniczne zużywa coraz więcej materiałów półprzewodzących oraz czystych jednoskładnikowych metali. W pracy omówiono podstawy teoretyczne otrzymywania monokryształów na drodze elektrokryształizacji z materiałów przewodzących prąd elektryczny.

Granica fazy ciekłej i stałej w metalach i półprzewodnikach podczas przepływu prądu elektrycznego zachowuje się podobnie jak złącze termoelektryczne dwóch różnych materiałów [1]. Na granicy faz występuje różnica potencjałów, odpowiadająca współczynnikowi siły termoelektrycznej α_E (wyrażonej w $\frac{V}{K}$), którą oblicza się ze wzoru

$$\alpha_E = \alpha_C - \alpha_S, \quad (1.1)$$

gdzie α_C i α_S są współczynnikami siły termoelektrycznej fazy ciekłej i stałej. Ciepło krystalizacji można zatem odprowadzić przez strumień elektronów, wykorzystując ciepło Peltiera

$$dQ_p = \alpha_E \cdot I \cdot T_K \cdot d\tau, \quad (1.2)$$

w którym I jest natężeniem prądu elektrycznego w amperach, T_K jest temperaturą krystalizacji w K , a τ czasem przepływu prądu elektrycznego w sekundach.

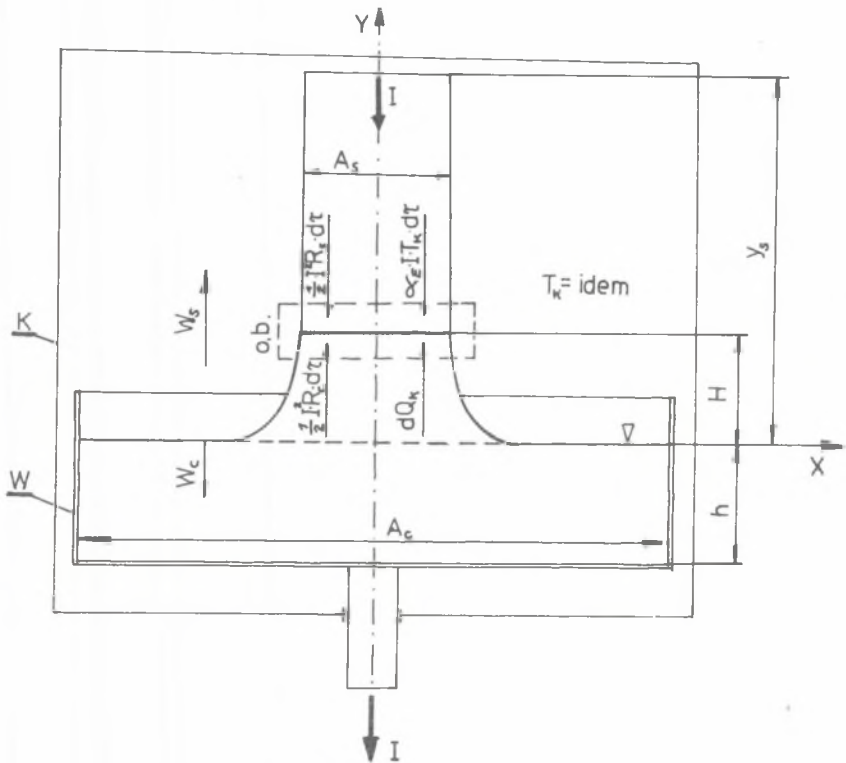
2. BILANS ENERGII · IZOTERMICZNEGO PROCESU ELEKTROKRYSZTAŁIZACJI

Podczas izotermicznej krystalizacji ($T_K = \text{idem}$) gradienty temperatury są równe zero

$$\frac{dT}{dx} = \frac{dT}{dy} = 0. \quad (2.1)$$

Zatem ciepło krystalizacji (z granicy faz) można odprowadzić na drodze efektu cieplnego Peltiera. Kierunek strumienia ciepła Peltiera zależy od kierunku przepływu prądu elektrycznego, zatem podczas krystalizacji należy ustalić kierunek prądu od fazy zestalonej do ciekłej, bo to, by na złączu (granicy faz) ciepło Peltiera było pochłaniane. Przeciwny kierunek prądu spowoduje topnienie ciała stałego na granicy faz.

Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie proces izotermicznej elektrokryształizacji.



Rys. 1. Proces elektrokryształizacji

k - morowa, w - wanna

Bilans energii na granicy faz (o temperaturze krystalizacji T_K) stanowiącej złącze termoelektryczne można zapisać następująco

$$dQ_K = \alpha_E \cdot I \cdot I_K \cdot d\tau - \frac{1}{2} I^2 (R_S + R_C) \cdot d\tau. \quad (2.2)$$

Symbol Q_K oznacza ciepło krystalizacji w kJ. Drugi wyraz po prawej stronie równania (2.2) stanowi połowę ciepła Joule'a wydzielonego w fazach stałej i ciekłej. Zakłada się, że tylko połowa ciepła Joule'a [4] jest odprowadzona do granicy faz, będącej złączem termoelementu. Ciepło Thomsona z uwagi na (2.1) jest równe zero.

Dla dowolnie małego przedziału czasu $d\tau$ można napisać

$$dQ_K = q_K \cdot Q_C \cdot A_S \cdot dy, \quad (2.3)$$

gdzie: q_K jest entalpią topnienia w $\frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$, Q_C jest gęstością fazy ciekłej w $\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$, a A_S to pole poprzeczne monokryształu w m^2 (rys. 1). Elementarną długość warstwy zakrzepłej w czasie $d\tau$ oznaczono różniczką dy .

3. OBLICZENIA WYBRANYCH PARAMETRÓW

Wysokość podniesienia cieczy na skutek jej kohezji oblicza się z założenia, że na wysokości $y = H$ ciężar słupa cieczy równoważny jest siłą napięcia powierzchniowego

$$2\pi r_S \cdot \gamma = \bar{A}_C \cdot H \cdot Q_C \cdot g, \quad (3.1)$$

gdzie γ jest napięciem powierzchniowym cieczy w temperaturze T_K w $\frac{\text{N}}{\text{m}}$, a g jest przyspieszeniem grawitacyjnym.

Średnią wartość pola \bar{A}_C obliczyć można przy założeniu, że w każdym poprzecznym przekroju szyjki wystąpi jednakowe naprężenie rozrywające ciecz,

$$\bar{A}_C = \frac{\bar{A}_C \cdot H \cdot Q_C \cdot g}{A_S} = \text{idem}. \quad (3.2)$$

W omawianym zagadnieniu zakłada się, że początek układu współrzędnych leży zawsze na poziomie fazy ciekłej. Zatem $(y_S - H)$ jest to aktualna długość monokryształu. Symbol H jest wysokością mierzoną na początku układu do granicy faz (rys. 1). A_C (rys. 1) jest powierzchnią poprzeczną fazy ciekłej. Na odległości dy pole przekroju zmniejsza się o $dA_C(y)$.

Przechodząc od jednego przekroju do drugiego musi być zachowany warunek stałości naprężenia rozrywającego, spowodowanego ciężarem elementu szyjki $Q_C \cdot g \cdot A_C(y) \cdot dy$, zawartego pomiędzy obu przekrojami. W związku z tym można napisać

$$\sigma = \frac{Q_C \cdot g \cdot A_C(y) \cdot dy}{-d A_C(y)}, \quad (3.3)$$

a stąd

$$-\frac{d A_C(y)}{A_C(y)} = \frac{Q_C \cdot g}{\sigma} dy.$$

Całkując obustronnie, otrzymamy

$$\ln A_C(y) = -\frac{Q_C \cdot g}{\sigma} y + \ln C. \quad (3.4)$$

Dla $y = H$, $A_C(y) = A_S$. Podstawiając te wartości w równanie (3.4) otrzymujemy po przekształceniach

$$A_C(y) = A_S \cdot \exp\left[\frac{Q_C \cdot g}{\sigma} (H - y)\right]. \quad (3.5)$$

Jeżeli $y \leq H$, to średnią wartość pola (szyjki) można oznaczyć przez $\bar{A}_C(y)$. Zatem

$$\bar{A}_C(y) \cdot y = \int_0^y A_S \cdot \exp\left[\frac{Q_C \cdot g}{\sigma} (H - y)\right] dy. \quad (3.6)$$

Po scałkowaniu otrzymamy wzór na średnią wartość pola

$$\bar{A}_C(y) = A_S \frac{\sigma}{Q_C \cdot g} \frac{\exp \frac{Q_C \cdot g}{\sigma} H - \exp \frac{Q_C \cdot g}{\sigma} (H - y)}{y}. \quad (3.7)$$

Podstawiając za $y = H$, uzyskujemy

$$\bar{A}_C = A_S \cdot \frac{\sigma}{Q_C \cdot g} \frac{\exp \frac{Q_C \cdot g}{\sigma} H - 1}{H}. \quad (3.8)$$

Ze wzorów (3.1), (3.2) i (3.8) przy uwzględnieniu warunku $A_S = \pi r_S^2$ można wyznaczyć nieznaną wartość H

$$H = 2 \cdot \ln 2 \frac{\gamma}{Q_C \cdot g \cdot r_S}, \quad (3.9)$$

oraz stosunek

$$\frac{A_S}{A_C} = \ln 2. \quad (3.8a)$$

Aktualną wysokość h słupa fazy ciekłej (rys. 1) można obliczyć z zasady zachowania masy

$$h = h_0 - \frac{Q_S \cdot A_S}{Q_C \cdot A_C} (y_S - H) - \frac{A_C}{A_C} H, \quad (3.10)$$

gdzie h_0 oznacza początkową grubość warstwy fazy ciekłej. Jeżeli do wzoru (3.10) podstawimy zależności (3.9) i (3.8a), to otrzymamy

$$h = h_0 - \ln 2 \left[\frac{Q_S}{Q_C} \cdot y_S - 2 \cdot \ln 2 \frac{\gamma}{Q_C \cdot g \cdot r_S} \left(\frac{Q_S}{Q_C} - 1 \right) \right]. \quad (3.10a)$$

Po wyznaczeniu niewiadomych można przystąpić do obliczenia prędkości W .

4. MAKSYMALNA PRĘDKOŚĆ ELEKTROKRYSZTAŁIZACJI

Z porównania zależności (2.2) i (2.3) można otrzymać wzór na prędkość elektrokryształizacji W w $\frac{m}{s}$

$$W = \frac{dy}{dt} = \frac{Q_E \cdot T_K}{q_K \cdot Q_C} \frac{I}{A_S} - \frac{1}{2} \frac{R_S + R_C}{q_K \cdot Q_C} \frac{I^2}{A_S}. \quad (4.1)$$

Występująca we wzorze suma oporności fazy stałej R_S i ciekłej R_C oblicza się ze wzorów:

$$R_S = \frac{Q_{R_S}}{A_S} \cdot (y_S - H) \quad (4.2)$$

oraz

$$R_C = \frac{Q_{RC}}{A_C} \cdot h + \frac{Q_{RC}}{A_C} \cdot H. \quad (4.3)$$

Literą h oznaczono grubość warstwy fazy ciekłej. Natomiast Q_{RC} i Q_{RS} to oporności właściwe fazy ciekłej i stałej w $\Omega \text{ m}$.

Prędkość elektrokryształizacji W jest sumą prędkości (rys. 1)

$$W = W_S + W_C, \quad (4.4)$$

gdzie W_S jest to stała prędkość podnoszenia monokryształu, zaś W_C jest prędkością obniżania się poziomu cieczy. Prędkość W_S nastawioną na mechanizm podnoszenia monokryształu można wyznaczyć z równania ciągłości strugi

$$A_S \cdot Q_S \cdot W \cdot d\tau = A_C \cdot Q_C \cdot W_C \cdot d\tau, \quad (4.5)$$

oraz wzoru (4.4).

Zatem

$$W_S = \left(1 - \frac{A_S \cdot Q_S}{A_C \cdot Q_C}\right) W. \quad (4.6)$$

Maksymalną prędkość elektrokryształizacji można obliczyć ze wzoru (4.1) dla warunku

$$\left(\frac{\partial W}{\partial j}\right)_{j_{\max}} = 0, \quad (4.7)$$

w którym j jest gęstością natężenia prądu elektrycznego określoną wzorem

$$j = \frac{I}{A_S}. \quad (4.8)$$

Z zależności (4.1) i z warunku (4.7) można j_{\max} obliczyć ze wzoru

$$j_{\max} = \alpha_E \cdot T_K \left\{ \left[\frac{A_S}{A_C} \cdot Q_{RC} \cdot h_0 + (Q_{RS} - \ln 2 \cdot \frac{A_S Q_S}{A_C Q_C} Q_{RC}) \cdot \gamma_S + \right. \right. \\ \left. \left. + 2 \ln 2 \cdot \frac{\gamma}{Q_C \cdot g \cdot r_s} \left\{ \ln 2 \cdot \left[\frac{A_S}{A_C} \left(\frac{Q_S}{Q_C} - 1 \right) + 1 \right] Q_{RC} - Q_{RC} \right\} \right] \right\}^{-1}. \quad (4.9)$$

Podstawiając j_{\max} do wzoru (4.1), otrzymujemy na maksymalną prędkość

$$w_{\max} = \frac{\alpha_E \cdot T_K}{2 q_k \cdot Q_C} \cdot j_{\max}, \quad (4.10)$$

w której wszystkie symbole są znane.

5. PRZYKŁAD LICZBOWY

Procesowi elektrokryształizacji poddano cynk o parametrach [3]:

$$q_k = 100,86 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} \quad Q_{R_B} = 20 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

$$Q_B = 7100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad Q_{R_C} = 36,9 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

$$Q_C(T_k) = 6620 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad \alpha_E = 8 \cdot 10^{-6} \frac{\text{V}}{\text{K}}$$

$$\delta(T_k) = 0,758 \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad T_K = 692,6 \text{ K}$$

Dla danych:

$$r_s = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m} \quad g = 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$$

$$y_s = 5 \cdot 10^{-2} \text{ m} \quad A_C = 201 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$h_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

wyznaczono:

- 1) wysokość szyjki H ,
- 2) średnią wartość pola \bar{A}_C ,
- 3) maksymalną gęstość natężenia prądu j_{\max} ,
- 4) prędkość elektrokryształizacji w_{\max} .

Wysokość szyjki oblicza się ze wzoru (3.9)

$$H = 2 \cdot \ln 2 \cdot \frac{\delta}{Q_C \cdot g \cdot r_s} = 2 \cdot \ln 2 \cdot \frac{0,758}{6620 \cdot 9,81 \cdot 10^{-2}} \approx 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ m.}$$

Średnia wartość pola \bar{A}_c wynosi

$$\bar{A}_c = \frac{A_s}{\ln 2} = \frac{(1 \cdot 10^{-2})^2}{\ln 2} = 4 \cdot 53 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2.$$

Wielkości j_{\max} i W_{\max} oblicza się ze wzorów (4.9) i (4.10). Z obliczeń wynika, że:

$$j_{\max} \cong 56 \cdot 10^4 \frac{\text{A}}{\text{m}^2} = 0,565 \frac{\text{A}}{\text{mm}^2},$$

$$W_{\max} \cong 0,23 \cdot 10^{-2} \frac{\text{m}}{\text{s}}.$$

Podobnie obliczenia można przeprowadzić również dla materiałów półprzewodnikowych.

6. UWAGI KOŃCOWE

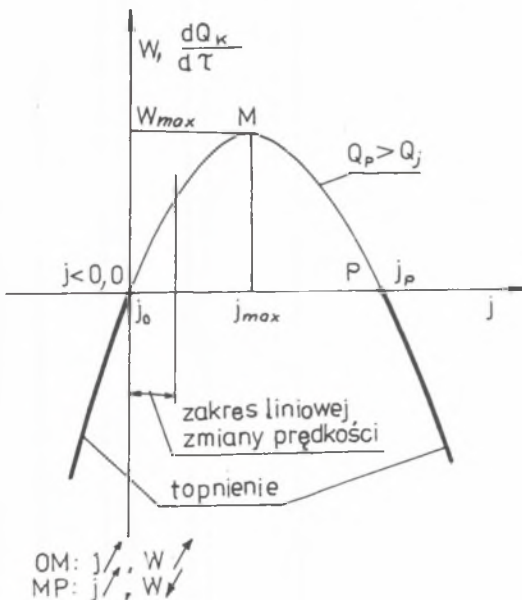
Strumień ciepła krystalizacji odprowadzany z granicy faz wynika ze wzoru (2.2) i wynosi

$$\dot{q} = \frac{dQ_k}{d\tau}. \quad (6.1)$$

Maksymalną wartość \dot{q} osiągnie przy j_{\max} . Zatem

$$\dot{q}_{\max} = \frac{A_s}{2} \cdot \alpha_E \cdot T_k \cdot j_{\max}. \quad (6.2)$$

Na rysunku 2 przedstawiono szybkość krystalizacji w funkcji gęstości prądu elektrycznego. Z rysunku wynika, że dla gęstości prądu większych od j_p ciepło Joule'a przewyższy zdolność odprowadzenia ciepła za pomocą efektu Peltiera. Przy $j < j_p$ można procesem krystalizacji sterować, zmieniając natężenie prądu elektrycznego. Natomiast dla



Rys. 2. Zależność $w(j)$

$0 < j \ll j_{\max}$ ilość wydzielonego ciepła Joule'a można pominąć i z dobrym przybliżeniem przyjęć następujący wzór na prędkość elektrokryształizacji

$$W = \frac{\alpha E \cdot T_K}{q_k \cdot \sigma_c} \cdot j. \quad (6.3)$$

Przy zmianie kierunku prądu lub przekroczeniu gęstości natężenia prądu j_p , wyliczona prędkość ze wzoru (4.1) będzie dotyczyć prędkości topnienia fazy stałej.

Dla warunku

$$W = 0 \quad (6.4)$$

ze wzorów (4.1) i (4.9) wynika, że $j_0 = 0$ oraz

$$j_p = 2 \cdot j_{\max}. \quad (6.5)$$

Dla porównania prędkości W_{\max} , osiąganych przy elektrokryształizacji, można podać [3] prędkości kryształizacji występujące przy metodzie gradientu temperatury w procesie "hodowania" monokryształów. Dla procesu tego charakterystyczne są wartości gradientu temperatury większe od zera. Przykładowo, dla $\frac{dT}{dy} = 1 \cdot 10^3 \frac{K}{m}$ uzyskano wartości prędkości kryształizacji $W = (0,16 - 16) \frac{mm}{min}$. Mniejsze prędkości kryształizacji są korzystniejsze z uwagi na to, że kryształy są wolne od naprężeń (mechanicznych) wewnętrznych.

LITERATURA

- [1] Joffe A.: Półprzewodniki w fizyce współczesnej. PWN, Warszawa 1956.
- [2] Hippel A.: Wiedza o cząsteczce i inżynieria molekularna. PWN, Warszawa 1961.
- [3] Król A., Mazurek T.: Metalurgia cynku i kadmu. Wyd. Śląsk, Katowice 1965.
- [4] Celiński L.: Nowe metody wytwarzania energii elektrycznej. WNT, Warszawa 1977.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛИЗАЦИИ ОТ НАПРЯЖЕНИЯ
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Р е з ю м е

В статье приводится изотермический процесс электрокристаллизации материалов, обладающие электропроводимостью. Для отвода тепла кристаллизации использовано термоэлектрическое явление Пельтье. Рассматриваются возможности управления скоростью электрокристаллизацией при помощи изменения плотности электрического тока.

DEPENDENCE OF ELECTROCRISTALIZATION
VELOCITY ON ELECTRIC CURRENT INTENSITY

S u m m a r y

The paper presents an isothermic process of electroconductive materials' electrocrystallization. Peltier's thermoelectrical effect is utilized to offtake heat of crystallization. The possibility of electrocrystallization process velocity control by changing current intensity is presented.