

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}
Ніцович О.В., *канд. фіз.-мат. наук*^{1,2}



Анатичук Л.І.

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
e-mail: anatysh@gmail.com

²Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58000, Україна,



Ніцович О.В.

МОДЕЛЮВАННЯ ВПЛИВУ ШВИДКОСТІ РУХУ ТЕПЛОГО ВУЗЛА НА ПРОЦЕС ВИРОЩУВАННЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Bi_2Te_3 МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЇ ЗОННОЇ ПЛАВКИ

У статті наведено результати комп'ютерного моделювання процесу вирощування термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки. Встановлено, що в залежності від швидкості руху нагрівника та охолоджувачів змінюється не лише кривизна фронту кристалізації, але й його форма. При температурах пічки та холодильників $T_h=1058K$, $T_c=303K$ для швидкостей більших 1.25 см/год фронт кристалізації вздовж всього кристалу стає опуклим в тверду фазу, але при менших швидкостях він змінює свою форму від опуклого до увігнутого вздовж вирощуваного зразка. Бібл. 5, рис 6.

Ключові слова: моделювання, моделювання, вертикальна зонна плавка, термоелектричний матеріал, телурид вісмуту.

Вступ

Зонне плавлення є одним із найбільш використовуваних методів виробництва напівпровідникових матеріалів, зокрема термоелектричних. Однак, отримання термоелектричних матеріалів (ТЕМ) з необхідними властивостями можливе лише в умовах контрольованого процесу кристалізації, оскільки великий вплив на стійкість зростання та однорідність монокристала має кривизна фронту кристалізації, температурний градієнт на межі розділу твердої та рідкої фаз, геометрія зони розплаву, швидкість переміщення зони та інше [1, 2].

Комп'ютерне моделювання процесів вирощування ТЕМ дає можливість визначити умови росту та пояснити можливі труднощі, що можуть виникнути в результаті зміни цих умов. Воно не може замінити, але передбачає та доповнює експеримент, надаючи інформацію, яка експериментально може бути отримана лише опосередковано. Тому, актуальним є удосконалення та розвиток технології вирощування термоелектричних матеріалів шляхом багатопараметричної комп'ютерної оптимізації керованих параметрів процесу.

Дане дослідження є продовженням роботи [3], в якій шляхом комп'ютерного моделювання вивчалася форма фронту кристалізації в залежності від температури та розмірів нагрівника.

Метою цієї роботи є комп'ютерне дослідження впливу швидкості руху теплового вузла на процес вирощування матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки. Зокрема, аналіз впливу умов росту ТЕМ на формування плоского фронту кристалізації.

Фізична модель вертикальної зонної плавки

Принципова схема способу вирощування термоелектричних матеріалів методом зонного плавлення показана на рис. 1

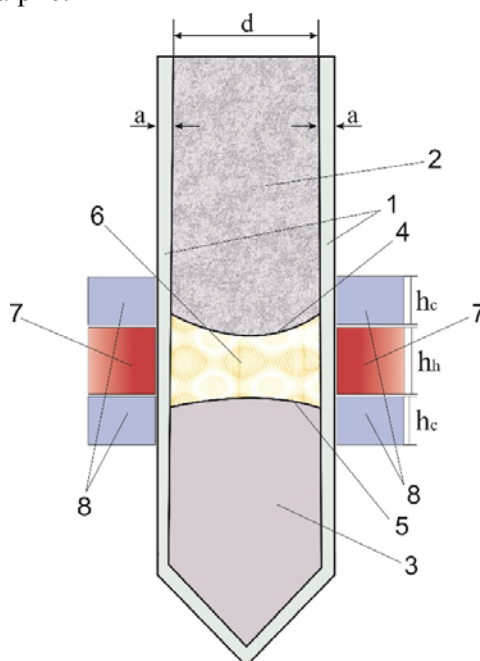


Рис.1. Фізична модель установки вирощування ТЕМ методом вертикальної зонної плавки: 1 – контейнер, 2 – матеріал в твердій фазі(полікристал), 3 – матеріал в твердій фазі(монокристал), 4 – фронт розплаву, 5 – фронт кристалізації, 6 – матеріал в рідкій фазі (зона розплаву), 7 – нагрівник, 8 – охолоджувачі.

На рисунку зображено фрагмент злитка, що включає полікристалічний матеріал 2, розплавлену зону 6 та монокристал 3. Злиток поміщено в контейнер 1. За допомогою нагрівника 7 та системи охолоджувачів 8, формується розплавлена зона 6, яка, переміщуючись разом із нагрівником вздовж зразка, забезпечує плавлення полікристалу та кристалізацію розплаву нижче границі 5, яку називають фронтом кристалізації. Систему, що складається із нагрівача 7 та охолоджувачів 8 прийнято називати тепловим вузлом.

Математична модель процесу зонної плавки

Для комп'ютерного моделювання процесу вирощування термоелектричного матеріалу Bi_2Te_3 використовувався пакет програм COMSOL Multiphysics, що дозволяє моделювати практично всі фізичні процеси, які описуються алгебраїчними та диференціальними рівняннями в часткових похідних. Для цього достатнім є використання уже готових модулів

відповідного фізичного явища. У разі необхідності дослідник може змінити вбудоване у модуль COMSOL рівняння, або задати свос. Чисельний розрахунок проводиться методом кінцевих елементів [4].

Моделювання руху нагрівника та охолоджувачів в системі COMSOL Multiphysics здійснювалося шляхом використання модуля Moving Mesh (Рухома сітка), який дозволяє змінювати сітку під час розрахунків нестационарних процесів (рис. 2).

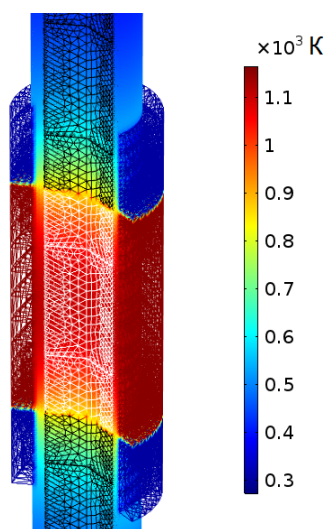


Рис.2. Зображення сітки комп'ютерної моделі установки вирощування ТЕМ методом вертикальної зонної плавки.

Розподіл температури в досліджуваному зразку знаходився із вирішення диференціального рівняння теплопровідності, доповненого залежностями фізичних властивостей досліджуваного матеріалу, як функції від фазового стану в даній точці при заданій температурі:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \nabla T + \nabla q = Q \quad (1)$$

$$q = -\kappa \nabla T, \quad (2)$$

$$\rho = \theta \rho_{phase1} + (1 - \theta) \rho_{phase2}, \quad (3)$$

$$C_p = \frac{1}{2} \left(\theta \rho_{phase1} C_{p,phase1} + (1 - \theta) \rho_{phase2} C_{p,phase2} \right) + L \frac{d\alpha_m}{dT}, \quad (4)$$

$$\alpha_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{(1 - \theta) \rho_{phase2} - \theta \rho_{phase1}}{\theta \rho_{phase1} + (1 - \theta) \rho_{phase2}}, \quad (5)$$

$$\kappa = \theta \kappa_{phase1} + (1 - \theta) \kappa_{phase2}. \quad (6)$$

де ρ – густина, C_p – теплоємність матеріалу, κ – теплопровідність, \mathbf{u} – швидкість руху середовища, яка в досліджуваній задачі рівна нулю, T — температура, θ – співвідношення фаз при даній температурі, α_m – масове відношення між фазами, L – прихована теплота фазового переходу, Q – зовнішній тепловий потік. Індeksi **phase1** та **phase2** вказують до якої фази відносяться властивості, тверда фаза чи рідка, відповідно.

Для врахування передачі тепла через випромінювання до фізичного інтерфейсу Heat Transfer in Solids (Теплопередача в твердих тілах) в системі COMSOL Multiphysics додається гранична умова Surface-to-Surface Radiation (Випромінювання між поверхнями), вибираючи зовнішні границі контейнера та теплового вузла (рис. 3):

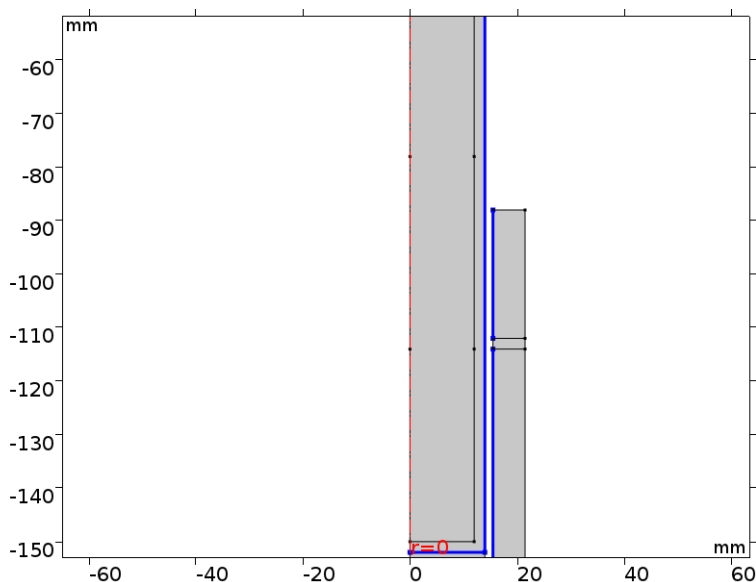


Рис. 3. Границі випромінювання між поверхнями.

$$-\mathbf{n} \cdot (-\kappa \nabla T) = \varepsilon \sigma_b (T_{\text{ext}}^4 - T^4), \quad (7)$$

де T_{ext} - температура стінки теплового вузла; T - температура стінки контейнера, \mathbf{n} - вектор напрямлений по нормалі до поверхні циліндра (контейнера); $\varepsilon = \left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1 \right)^{-1}$ - приведений коефіцієнт випромінювання системи, ε_1 - коефіцієнт випромінювання теплового вузла, ε_2 - коефіцієнт випромінювання контейнера; σ_b - стала Стефана-Больцмана.

Для розрахунку комп'ютерної моделі задаються геометричні розміри елементів системи, початкові температури нагрівника та охолоджувачів, температури ліквідусу та солідусу Bi_2Te_3 , а також температурні залежності властивостей вирощуваного матеріалу [4]. Конвекція та перенесення маси розплавленого Bi_2Te_3 не враховувалися.

Результати комп'ютерного моделювання

Враховуючи результати отримані в роботі [3], дослідження впливу швидкості руху теплового вузла на процес вирощування Bi_2Te_3 проводилося за наступних вхідних параметрів системи: товщина стінок кварцового контейнера 3мм; діаметр d вирощуваного кристалу приймався рівним 24мм, його довжина $l = 30\text{см}$; висота та температура нагрівника $h_h = 3d$, $T_h = 1058\text{K}$; висота та температура охолоджувачів $h_c = 1d$, $T_c = 303\text{K}$. Швидкість руху теплового вузла змінювалася від 0,5 до 4 см/год. Температура нагрівника

підбиралася виходячи з початкових результатів моделювання такою, щоб навіть при високих швидкостях руху, пічка встигала повністю розплавити досліджуваний кристал.

Досліджувалася зміна градієнту температури на фронті кристалізації залежно від швидкості руху нагрівника та охолоджувачів. Результати моделювання наведено на рис.4.

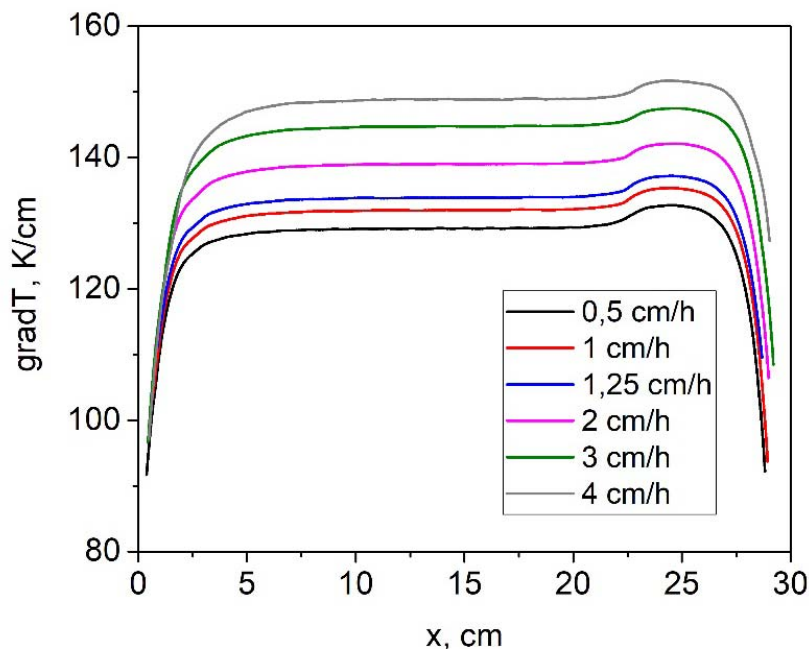


Рис.4. Зміна градієнту температури на фронті кристалізації вздовж вирощуваного кристалу, при швидкостях руху теплового вузла $v=0,5 - 4\text{см/год}$.

Як видно з рисунка із збільшенням швидкості вирощування градієнт температури на фронті кристалізації зростає. Крім того, можна побачити, що не залежно від швидкості спостерігається чітка зміна величини градієнту поблизу координати 21см, що пояснюється виходом верхнього холодильника за межі вирощуваного злитку та порушенням теплового балансу системи.

Як відомо, при отриманні ТЕМ методом вертикальної зонної плавки великий вплив на стійкість зростання монокристала і його однорідність має кривизна фронту кристалізації [2; 3]. При напрямленій кристалізації площини спайності орієнтуються по нормалі до фронту кристалізації. Якщо фронт плоский, то полікристалічний злиток складається із зерен, площини спайності яких орієнтовані паралельно до його осі, тобто утворюється напрямлена структура. Тому важливим є дослідження впливу швидкості руху теплового вузла на характер зміни форми фронту кристалізації вздовж кристалу під час його вирощування.

На рис. 5 показано, як змінюється форма фронту кристалізації під час руху зони розплаву вздовж кристалу при швидкостях вирощування $v=1\text{см/год}$ та $v=4\text{см/год}$.

З рисунка видно, що у нижній частині вирощуваного злитку фронт кристалізації суттєво опуклий в тверду фазу для швидкості руху теплового вузла 4см/год та незначно опуклий для швидкості 1см/год. По мірі руху розплавленої зони кривизна фронту у обох випадках зменшується, однак на кінці фронт знову викривляється.

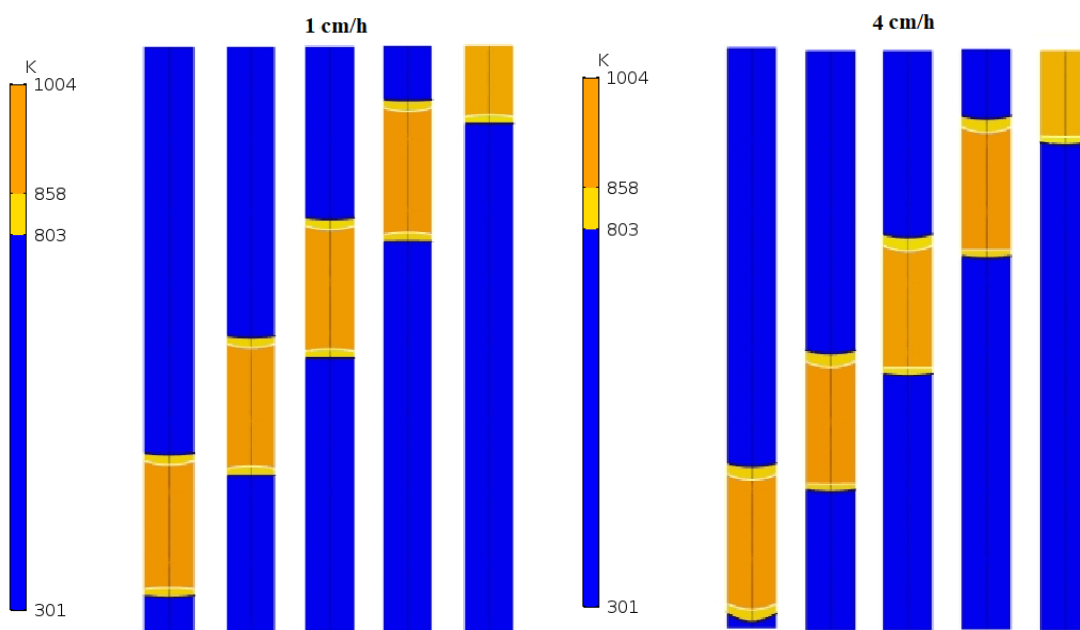


Рис.5. Зображення руху зони розплаву вздовж кристалу при швидкостях вирошування $v = 1\text{см/год}$ та $v = 4\text{см/год}$.

На рис.6 показано залежність величини кривизни фронту кристалізації вздовж кристала при різних швидкостях руху теплового вузла. Кривизна розраховувалася, як різниця між максимальною та мінімальною точками $\Delta z = z_{\max} - z_{\min}$ фронту.

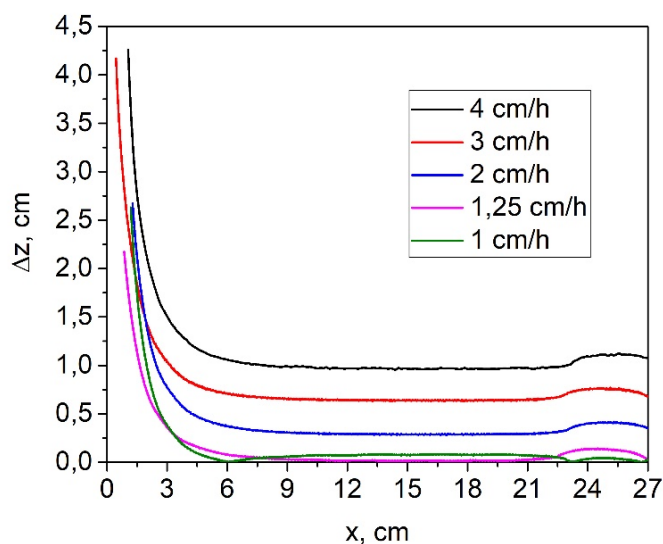


Рис.6. Залежність величини кривизни фронту кристалізації вздовж кристала від швидкості руху теплового вузла.

Як видно з рисунка, максимально плоский фронт кристалізації досягався при швидкості вирошування $v = 1,25\text{см/год}$. Детальний аналіз результатів моделювання показав, що при заданих температурах пічки та холодильників ($T_h = 1058\text{K}$, $T_c = 303\text{K}$) для швидкостей більший 1,25 см/год фронт кристалізації вздовж всього кристалу був опуклим в тверду фазу. Для швидкостей менших вказаного значення фронт змінював свою форму і на

початковій ділянці вирощуваного кристалу був опуклим, далі ставав увігнутих у розплав і на кінці кристалу знову переходив у опуклий.

Висновки

1. Розроблено методику комп'ютерного моделювання впливу швидкості вирощування термоелектричних матеріалів на процес кристалізації TEM на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки.
2. Показано, що із збільшенням швидкості вирощування градієнт температури на фронті кристалізації незначно зростає.
3. Встановлено, що в залежності від швидкості руху нагрівника та охолоджувачів змінюється не лише кривизна фронту кристалізації, але й його форма. При температурах пічки та холодильників $T_h = 1058K$, $T_c = 303K$ для швидкостей більших 1,25 см/год фронт кристалізації вздовж всього кристалу був опуклим в тверду фазу, але при менших швидкостях він змінював свою форму від опуклого до увігнутого вздовж вирощуваного зразка.

Література

1. Гольцман Б.М., Кудинов Б.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. 320с.
2. Пфан У.Г. Зонная плавка // Под.ред. В.Н.Вигдоровича. М.: Мир. – 1970. – 336с.
3. Ніцович О.В. Дослідження умов формування плоского фронту кристалізації при вирощуванні термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки // Термоелектрика. - №3. – с.76-82. – 2018.
4. COMSOL Multiphysics Modeling Software [Електронний ресурс] // COMSOL INC. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.comsol.com/>.
5. Ніцович О.В. Комп'ютерне моделювання процесу кристалізації Bi_2Te_3 при наявності електричного струму // Термоелектрика. - №5. – с.12-21. – 2018.

Надійшла до редакції 02.09.2019

Анатичук Л.І., акад. НАН України^{1,2}
Ніцович О.В., канд. физ.-мат. наук^{1,2}

¹Институт термоелектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatyach@gmail.com;

²Черновицкий национальный университет
им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2,
Черновцы, 58012, Украина

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СКОРОСТИ ДВИЖЕНИЯ
ТЕПЛОВЫХ УЗЛОВ НА ПРОЦЕСС ВЫРАЩИВАНИЯ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Bi_2Te_3 МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ
ЗОННОЙ ПЛАВКИ**

В статті приведені результати комп'ютерного моделювання процесу вирощування термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки. Установлено, що в залежності від швидкості руху нагрівача та охладителів змінюється не тільки кривизна фронту кристалізації, а й його форма. При температурах печі та холодильників $T_h = 1058\text{ K}$, $T_c = 303\text{ K}$ для швидкостей більших 1.25 см/ч фронт кристалізації вздовж всього кристалла стає випуклим в тверду фазу, а при меншій швидкості він змінює свою форму з випуклої на вогнутої вздовж вирощуваного зразка. Бібл. 5, рис 6.

Ключевые слова: моделювання, вертикальна зонна плавка, термоелектричний матеріал, теллурид висмута.

L.I. Anatyshuk, *academician of the NAS of Ukraine*, ^{1,2}

O.V. Nitsovich, *cand. of phys. and math. sciences*^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

SIMULATION OF THE EFFECT OF THERMAL UNIT VELOCITY ON THE PROCESS OF GROWING Bi_2Te_3 BASED MATERIALS BY VERTICAL ZONE MELTING METHOD

The paper presents the results of computer simulation of the process of growing Bi_2Te_3 based thermoelectric materials by vertical zone melting method. It was found that, depending on the velocity of the heater and coolers, not only the curvature of the crystallization front changes, but also its shape. At temperatures of the heater and coolers $T_h = 1058\text{ K}$, $T_c = 303\text{ K}$ for velocities greater than 1.25 cm/h , the crystallization front along the entire crystal becomes convex into the solid phase, but at lower velocities it changes its shape from convex to concave along the grown sample. Bibl. 5, Fig. 6.

Key words: simulation, vertical zone melting, thermoelectric material, bismuth telluride.

References

1. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy na osnove Bi_2Te_3* [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]. Moscow: Nauka [in Russian].
2. U.G. Pfan. (1970). Zonnaya plavka [Zone melting]. V.N.Vigdorovich (Ed.) [in Russian]
3. Nitsovich O.V. (2018). Research on the conditions of forming a flat crystallization front when growing Bi_2Te_3 based thermoelectric material by vertical zone melting method. *J. Thermoelectricity*, 3, 76-82.
4. Nitsovich O.V. (2018). Computer simulation of Bi_2Te_3 crystallization process in the presence of electrical current. *J. Thermoelectricity*, 5, 12-21.
5. COMSOL Multiphysics Modeling Software. COMSOL INC. – Retrieved from: <https://www.comsol.com/>.

Submitted 02.09.2019