

УДК 536.24



Анатичук Л.І.

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

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.

КОМП'ЮТЕРНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕФЕКТУ ПЕЛЬТЬЄ НА ПРОЦЕС КРИСТАЛІЗАЦІЇ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Bi_2Te_3

У статті наведено результати комп'ютерного моделювання процесу вирощування термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки з врахуванням ефекту Пельтьє, що виникає на межі розділу твердої та рідкої фаз вирощуваного матеріалу при пропусканні через злиток електричного струму. Бібл. 7, рис. 6, табл. 1.

Ключові слова: моделювання, вертикальна зонна плавка, термоелектричний матеріал, вирощування в електричному полі.

Вступ

Тверді розчини на основі телуриду вісмуту - це унікальні комерційно доступні термоелектричні матеріали (ТЕМ) для твердотільного охолодження та генерації електричної енергії. Тому вдосконаленню методів отримання ТЕМ на основі Bi_2Te_3 приділяється багато уваги.

Зонне плавлення є одним із найбільш використовуваних методів виробництва напівпровідникових матеріалів, зокрема термоелектричних. Однак, отримання термоелектричних матеріалів з необхідними властивостями можливе лише в умовах контрольованого процесу кристалізації, оскільки при отриманні ТЕМ даним методом 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. У роботах [1 – 3] розглядалася можливість вирощування монокристалів термоелектричних матеріалів методом вертикальної зонної плавки при наявності електричного струму, що проходить через злиток. Відомо, що при проходженні струму на границі твердої та рідкої фаз одного і того ж напівпровідника, як і на границі двох різних матеріалів, буде виділятися або поглинатися тепло Пельтьє. Цієї кількості тепла достатньо, щоб вплинути на хід кристалізації. Однак, дослідження розподілів температур та геометрії фронту кристалізації викликають істотні експериментальні труднощі, тому актуальним є моделювання процесу вирощування ТЕМ, що дає можливість оптимізувати вибір технологічних параметрів установки та режимів вирощування матеріалу.

Отже, метою даної роботи є комп'ютерне дослідження впливу ефекту Пельтьє, що виникає на межі розділу твердої та рідкої фаз при вирощуванні термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки (ВЗП) з пропусканням постійного електричного струму через

розплавлену зону, на процес вирощування, зокрема, на форму фронту кристалізації та градієнти температур.

Фізична модель процесу вертикальної зонної плавки зі струмом

Фізична модель вирощування монокристалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки представлена на рис. 1.

На рисунку зображено фрагмент злитка, що включає полікристалічний матеріал 2, розплавлену зону 6 та монокристал 3. Злиток поміщено в кварцову ампулу 1. За допомогою нагрівача 7 та системи охолоджувачів 8, формується розплавлена зона 6, яка, переміщуючись разом з нагрівачем вздовж зразка, забезпечує плавлення полікристалу та кристалізацію розплаву нижче границі 5, яку називають фронтом кристалізації.

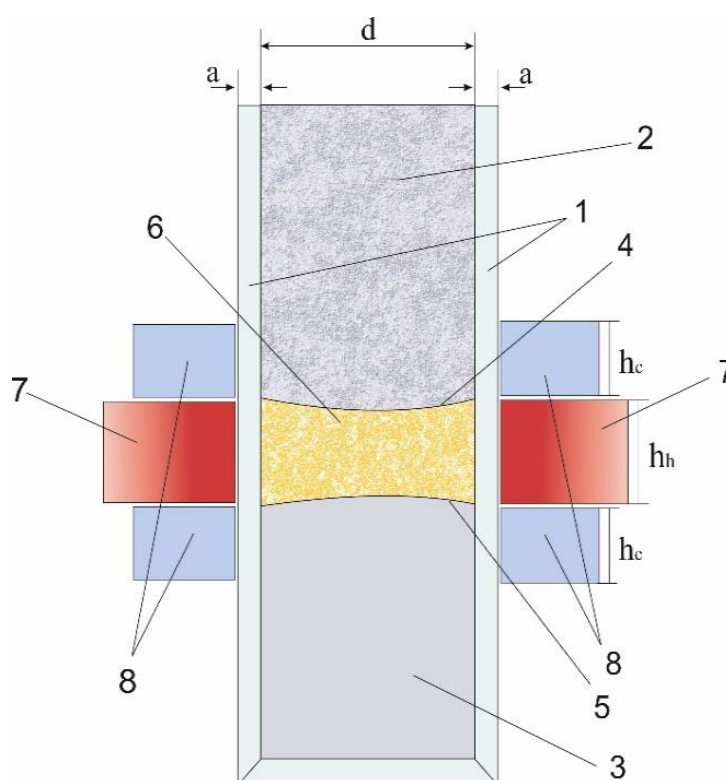


Рис.1. Фізична модель установки вирощування ТЕМ методом вертикальної зонної плавки: 1 – кварцова ампула, 2 – матеріал в твердій фазі (полікристал), 3 – матеріал в твердій фазі (монокристал), 4 – границя фронту розплаву, 5 – границя фронту кристалізації, 6 – матеріал в рідкій фазі (зона розплаву), 7 –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

При моделюванні зонного вирощування розглядався стаціонарний режим, тобто рух теплового вузла, що включає нагрівник 7 та охолоджувачі 8, не враховувався. Відомо, що кристали на основі телуриду вісмуту вирощують зі швидкістю 1.5-2.5 см/год, оцінивши час, необхідний системі для досягнення теплової рівноваги, що навіть при грубих розрахунках становив 40 с, було визначено, що за цей час пічка зміститься лише на 0.2 мм. Втрати тепла на даній ділянці будуть на два порядки меншими за тепло, що передається від теплового вузла ампулі. Таким чином, цими втратами можна знехтувати при комп'ютерному моделюванні, оскільки вони мало вплинуть на загальний розподіл температур.

Математична модель процесу вирощування ТЕМ методом вертикальної зонної плавки зі струмом

При моделюванні процесу теплопровідності в однорідному середовищі з фазовим переходом в програмному комплексі COMSOL Multiphysics розв'язується класична система нестационарних диференціальних рівнянь теплопровідності доповнена залежностями фізичних властивостей досліджуваного твердого тіла, як функції від фазового стану в даній точці при даній температурі, з врахуванням тепла Джоуля –Ленца та термоелектричних ефектів [3]:

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

$$q = -\kappa \Delta T + Pj, \quad (2)$$

$$Q_e = jE \quad (3)$$

тут

$$j = \sigma E + j_e, \quad (4)$$

$$j_e = -\sigma \alpha \nabla T, \quad (5)$$

$$P = \alpha T, \quad (6)$$

$$E = -\nabla U, \quad (7)$$

$$\rho = \theta \rho_{phase1} + (1-\theta) \rho_{phase2}, \quad (8)$$

$$C_p = \frac{1}{2} \left(\theta \rho_{phase1} C_{p, phase1} + (1-\theta) \rho_{phase2} C_{p, phase2} \right) + L \frac{d\alpha_m}{dT}, \quad (9)$$

$$\alpha_m = \frac{1}{2} \cdot \frac{(1-\theta) \rho_{p, phase1}}{\theta \rho_{p, phase1} + (1-\theta) \rho_{p, phase2}}, \quad (10)$$

$$\kappa = \theta \kappa_{phase1} + (1-\theta) \kappa_{phase2}. \quad (11)$$

де ρ – густина, кг/м³; C_p – теплоємність матеріалу при постійному тиску, Дж/(моль·К); κ – теплопровідність, Вт/(см·К), u – швидкість руху середовища, м/с, в досліджуваній задачі рівна нулю; T – температура, К; U – електричний потенціал, В; E – напруженість електричного поля, В/м; α – коефіцієнт термоерс, мкВ/К; σ – електропровідність, (Ом·см)⁻¹; t – час, с; θ – співвідношення фаз при даній температурі; α_m – масове відношення між фазами; L – прихована теплота фазового переходу, Дж/кг; Q – зовнішній тепловий потік, Вт. Індекси *phase1* та *phase2* показують до якої фази відносяться властивості, тверда фаза чи рідка, відповідно.

Для моделювання впливу електричного поля на, на верхній та нижній границях злитку задаються наступні граничні умови:

$$U|_{z=0} = U_0, U|_{z=l} = 0. \quad (11)$$

На зовнішніх стінках нагрівника та охолоджувачів задавалася умова теплоізоляції:

$$-n \cdot (-\kappa \nabla T) = 0. \quad (12)$$

На зовнішній стінці кварцової ампули задається гранична умова у вигляді функції:

$$-n \cdot (-\kappa \nabla T) = h(T_{ext} - T) + \varepsilon \sigma_b (T_{ext}^4 - T^4), \quad (13)$$

де T_{ext} – температура навколишнього середовища, К; T – температура стінки кварцової ампули, К; n – вектор напрямлений по нормалі до поверхні циліндра (ампули); ε – коефіцієнт випромінювання

кварцу; σ_b – стала Стефана-Больцмана, Вт/(м²·К⁴); h – коефіцієнт тепловіддачі, Вт/(м²·К), який виражається формулою [4]:

$$h = \begin{cases} \frac{k}{l} \left(0,68 + \frac{0,67 Ra_l^{1/4}}{\left(1 + \left(\frac{0,492 k}{\mu C_p}\right)^{9/16}\right)^{4/9}} \right), \text{ якщо } Ra_l \leq 10^9 \\ \frac{k}{l} \left(0,825 + \frac{0,38 Ra_l^{1/6}}{\left(1 + \left(\frac{0,492 k}{\mu C_p}\right)^{9/16}\right)^{8/27}} \right), \text{ якщо } Ra_l > 10^9 \end{cases},$$

тут Ra_l – число Релея, що визначається наступним виразом:

$$Ra_l = \frac{g \alpha_p \rho^2 C_p (T - T_{ext}) l^3}{\mu \kappa},$$

де g – прискорення вільного падіння, м/с²; α_p – температурний коефіцієнт об'ємного розширення, К⁻¹; l – довжина шару повітря, м; μ – динамічна в'язкість, (Па·с).

Щоб врахувати особливості фазових переходів при нагріванні-охолодженні Bi_2Te_3 термоелектричні властивості ТЕМ були задані в залежності від температури, відповідно до даних, отриманих в [5]. Конвекція та перенесення маси розплавленого Bi_2Te_3 в даній моделі не враховувалися.

Результати комп'ютерного моделювання

Нижче наведено результати комп'ютерного моделювання впливу ефекту Пельтьє на процес кристалізації телуриду вісмуту методом ВЗП при наявності електричного струму, відповідно до фізичної моделі зображеної на рис. 1. В табл. 1 зазначено деякі вхідні параметри моделі.

Таблиця 1

Вхідні дані, що використовувалися при моделюванні

	$T, ^\circ\text{C}$	ε	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	Ліквідус та солідус, $^\circ\text{C}$
Bi_2Te_3	-	-	59.73-126.19	7.74	585-530
Кварц	-	0.9-0.41	-	-	-
Нагрівник	700-820	0,8	-	7,0	-
Охолоджувач	30	-	-	-	-

Діаметр d вирощуваного кристалу приймався рівним 24 мм, висота нагрівача обиралася оптимальною і, як зазначалося в роботі [6], повинна бути рівною $h_n = 3 \cdot d$. Висота охолоджувачів $h_c = 1/2 \cdot d$, відстань між кварцовою трубкою та нагрівачем, а також нагрівачем і охолоджувачами становив 2мм. Для моделювання впливу електричного поля на процес вирощування, на верхній та нижній границях матеріалу задавалася різниця потенціалів.

Результати моделювання показали, що при пропусканні через розплавлену зону електричного струму, на одній із поверхонь розділу фаз поглинається, а на іншій, відповідно, виділяється тепло Пельтьє (рис.2). Це пояснюється тим, що границі розділу твердої та рідкої фаз одного і того ж матеріалу є місцем різкої зміни властивостей даного ТЕМ.

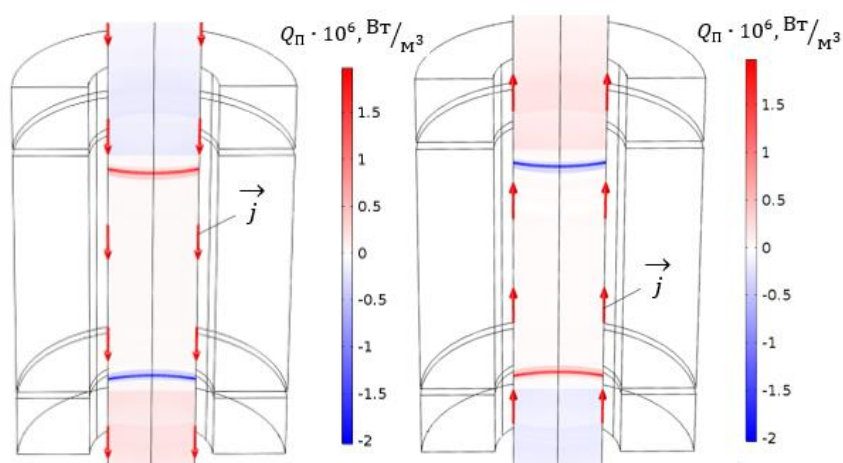


Рис. 2. Виділення та поглинання тепла Пельтьє на границях розділу твердої та рідкої фаз в залежності від напрямку пропускання струму

Як видно з рис. 2, тепло Пельтьє є додатною величиною, коли струм проходить з твердої фази в рідку і навпаки, коли струм тече з рідкої фази в тверду, тепло Пельтьє поглинається.

Важливе значення для формування структурно однорідного кристалу під час вирощування має форма фронту кристалізації, який може бути увігнутим, плоским або опуклим [6-7]. На увігнутій поверхні в розплав, біля стінок контейнера легко з'являються паразитні зародки. Така форма фронту сприяє виникненню напружень, усадочних раковин і нерівномірного розподілу домішок по перетину вирощуваного кристалу. Опукла поверхня розділу перешкоджає росту випадкових зародків, що утворюються поблизу стінок контейнера, але чим більша швидкість росту, тим імовірніше утворення паразитних зародків і, тим меншим повинен бути радіус кривизни поверхні розділу. Плоска поверхня розділу зводить до мінімуму виникнення в кристалі напружень та сприяє рівномірному розподілу домішок по перетину кристалу. Тому є важливим створення плоского фронту кристалізації (рис.3, б).

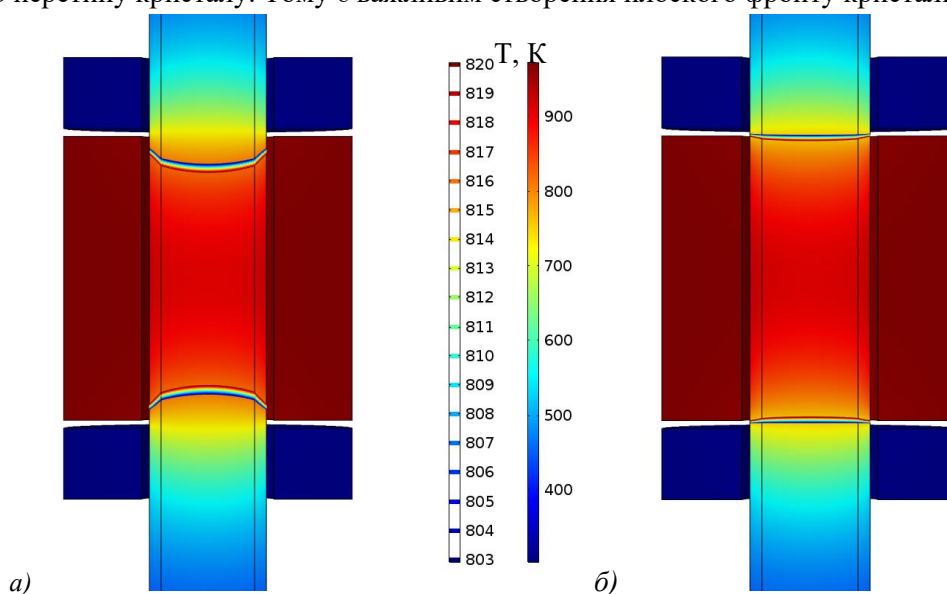


Рис. 3. Вид фронту кристалізації для різних температур нагрівника при $j = 0.5 \cdot 10^5 \text{ A/m}^2$: а) $T_h = 973 \text{ K}$; б) $T_h = 1063 \text{ K}$

На рис.4 показано залежність величини кривизни k фронту кристалізації від температури нагрівника при різній густині струму, що пропускається через розплавлену зону. Кривизна розраховувалася, як $k = z_{max} - z_{min}$ вздовж фронту.

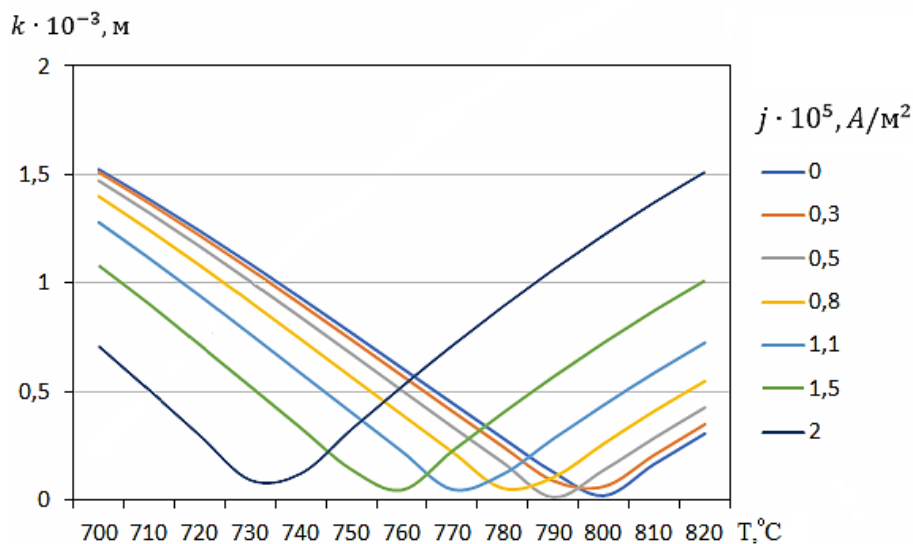


Рис. 4. Залежність величини кривизни k фронту кристалізації від температури нагрівника при різній щільності струму

Як видно з рис.4, при заданій конфігурації установки, без пропускання електричного струму, плоский фронт кристалізації досягався при температурах $790-800^\circ\text{C}$. Змінюючи величину густини струму від $0,3$ до $2 \cdot 10^5 \text{ А/м}^2$ можна досягти плоского фронту при менших температурах нагрівника.

Залежність величини градієнта температур вздовж фронту кристалізації від напрямку пропускання струму показано на рис.5. В даному випадку температура нагрівника $T_h = 785^\circ\text{C}$, густина струму $j = 0,5 \cdot 10^5 \text{ А/м}^2$.

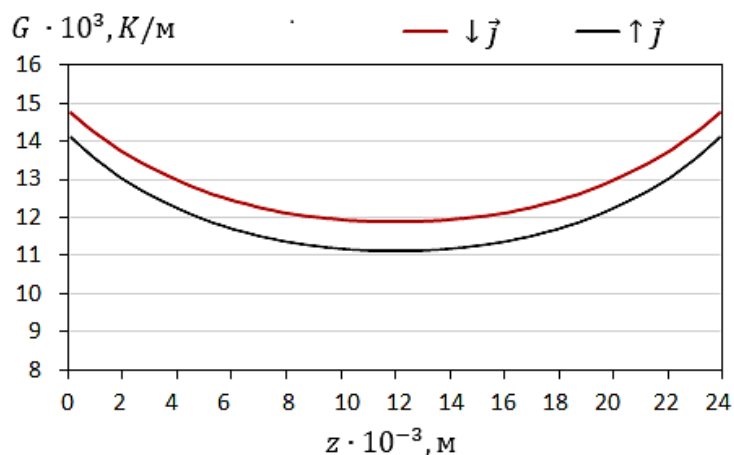


Рис.5. Залежність величини радіального градієнту температур G від напрямку пропускання струму

Використання ефекту Пельтьє при зонному вирощуванні з пропусканням постійного електричного струму ускладнюється тим, що в твердій та рідкій фазах одночасно виділяється і тепло Джоуля-Ленца, що посилює ефект Пельтьє на фронті розплаву та послаблює його на фронті кристалізації.

На рис. 6. показано залежність величини радіального градієнту температур G від температур нагрівника для різної густини струму, що пропускається через розплавлену зону.

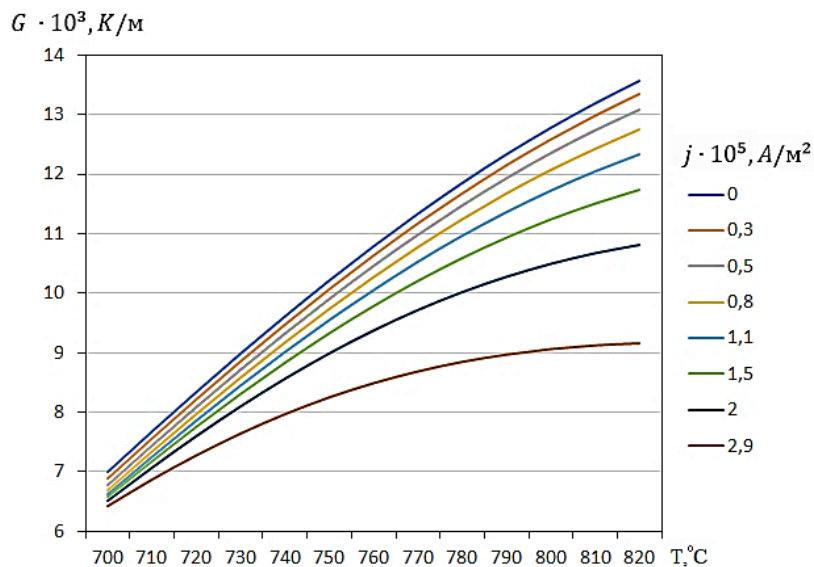


Рис.5. Залежність величини радіального градієнту температур G від температур нагрівника для різної густини струму

З цих результатів витікає, що за рахунок збільшення тепла Джоуля-Ленца, градієнт температур на фронті кристалізації при збільшенні величини струму зменшується.

Висновки

1. Розроблено методику комп'ютерного моделювання процесу вирощування ТЕМ на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної перекристалізації з пропусканням через зразок електричного струму.
2. Підтверджено можливість керування розподілом температур в злитку під час вирощування ТЕМ методом ВЗП за рахунок пропускання електричного струму через розплавлену зону та виникнення ефекту Пельтьє на межі розділу твердої та рідкої фаз.
3. Визначено оптимальні значення температур нагрівача та величин струму, що забезпечують утворення плоского фронту кристалізації.

Література

1. Пфан У.Г. Зонная плавка // Под.ред. В.Н.Вигдоровича. М.: Мир. – 1970. – 336с.
2. Гольцман Б.М. Кристаллизация в электрическом поле термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута. / Гольцман Б.М., Лященко В.И., Стрекопытова Н.И. //Термоэлектрические источники тока: материалы, конструкция, применение. Тезисы докладов всесоюзного совещания. – Ашхабад. – 1986.
3. Liaschenok V.I. Influence of electric current flow during crystallization process on thermoelectric properties of materials / Liaschenok V.I., Strekopytova N.I. // XIV International Conference of Thermoelectrics. – 1995. – P.112-114.

4. Incropera F.P. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. 6th Edition / Incropera F.P., DeWitt D.P., Bergman T.L., Lavine A.S. // John Wiley & Sons Ltd., New York. – 2007. – 1070 p.
5. Ніцович О.В. Комп'ютерне моделювання процесу кристалізації Bi_2Te_3 при наявності електричного струму // Термоелектрика. - №5. – с.12-21. – 2018.
6. 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.
7. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. - Л. Изд-во "Недра". – 1977. – 600 с.

Надійшла до редакції 01.05.2019

Анатичук Л.І., *акад. НАН України*^{1,2}

Ніцович О.В., *канд. физ.-мат. наук*^{1,2}

¹Інститут термоелектричності НАН і МОН України, ул. Науки, 1,
Черновці, 58029, Україна, *e-mail: anatyck@gmail.com;*

²Черновицький національний університет
ім. Юрія Федьковича, ул. Коцюбинського, 2,
Черновці, 58012, Україна

КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭФФЕКТА ПЕЛЬТЬЕ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Bi_2Te_3

В статье приведены результаты компьютерного моделирования процесса выращивания термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 методом вертикальной зонной плавки с учетом эффекта Пельтье, который возникает на границе раздела твердой и жидкой фаз выращиваемого материала при пропускании через слиток электрического тока. Библиография: 7, рис. 6, табл. 1.

Ключевые слова: моделирование, вертикальная зонная плавка, термоэлектрический материал, выращивание в электрическом поле.

L.I. Anatyckuk, *acad. of the NAS of Ukraine*^{1,2},

O.V. Nitsovych *cand. phys.–math. sciences*^{1,2}

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;
e-mail: anatyck@gmail.com

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

COMPUTER RESEARCH ON THE INFLUENCE OF THE PELTIER EFFECT ON THE CRYSTALLIZATION PROCESS OF

***Bi*₂*Te*₃ BASED THERMOELECTRIC MATERIALS**

The article presents the results of computer simulation of the process of growing Bi₂Te₃ based thermoelectric materials by the vertical zone melting method with regard to the Peltier effect occurring at the interface between solid and liquid phases of the grown material when electric current is passed through an ingot. Bibl. 7, Fig. 6, Tabl. 1.

Key words: simulation, vertical zone melting, thermoelectric material, growing in electric field.

References

1. Pfan U.G. (1970). *Zonnaya plavka [Zone melting]*. V.N.Vigdorovich (Ed.). Moscow: Mir [in Russian].
2. Goltsman B.M., Liaschenok V.I., Strekopytova N.I. (1986). *Kristallizatsiia v elektricheskom pole termoelektricheskikh materialov na osnove telluride vismuta [Crystallization in electrical field of thermoelectric materials based on bismuth telluride]*. In: *Termoelektricheskiie istochniki toka: materailiy, konstruksiiia, primeneniie. Tezisy dokladov vsesoiuznogo soveshchaniia - Thermoelectric current sources: materials, design, application. Abstracts of All-Union Conference reports. Ashgabad* [in Russian].
3. Liaschenok V.I., Strekopytova N.I. (1995). Influence of electric current flow during crystallization process on thermoelectric properties of materials. *Proc. of XIV International Conference of Thermoelectrics (1995)*, 112-114.
4. Incropera F.P., DeWitt D.P., Bergman T.L., Lavine A.S. (2007). *Fundamentals of heat and mass transfer*. 6th Ed. New York: John Wiley & Sons Ltd.
5. Nitsovych O.V. (2018). Computer simulation of Bi₂Te₃ crystallization process in the presence of electric current. *J.Thermoelectricity*, 5, 12-21.
6. Nitsovych O.V. (2018). Research on the conditions of forming a flat crystallization front when growing Bi₂Te₃ based thermoelectric material by vertical zone melting method. *J.Thermoelectricity*, 3, 76-82.
7. Vilke K.T. (1977). *Metody vyrashchivaniia kristallov [Methods of crystal growth]*. Leningrad: Nedra [in Russian].

Submitted 01.05.2019