DOI: 10.63527/1607-8829-2025-1-48-59

Лисько В.В.[1,2] (https://orcid.org/0000-0001-7994-6795)
Кузь Р.В.[1] (https://orcid.org/0009-0008-1719-3394)
Разіньков В.В.[1] (https://orcid.org/0009-0004-2882-5466)
Гаврилюк С.С.[2] (https://orcid.org/0009-0008-6980-7255)

[1]Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
[2]Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

Автор-кореспондент: Лисько В.В., e-mail: *v.lysko@gmail.com*

Комп'ютерне моделювання методу вертикального зонного плавлення для виготовлення злитків термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту з квадратним поперечним перерізом

Показано, що втрати термоелектричного матеріалу при розрізанні дисків з круглим перерізом на гілки для термоелементів є суттєвими – вага бракованих гілок може сягати 20 – 30 %, залежно від розмірів гілок та дисків. Цього можна уникнути, виготовляючи термоелектричний матеріал у вигляді злитків з квадратним перерізом. Представлено результати комп'ютерного моделювання вертикального зонного плавлення для отримання злитків термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту з квадратним перерізом. Отримано залежність форми фронту кристалізації від геометричних розмірів нагрівача і охолоджувачів, їх температур, швидкості переміщення та інших технологічних параметрів. Ці залежності було проаналізовано для різних матеріалів, використаних для виготовлення контейнера, в якому вирощується матеріал – кварцу, кераміки та графіту. Проведено багатофакторну комп'ютерну оптимізацію технологічних режимів процесу та конструкції обладнання. Бібл. 26, рис. 9.

Ключові слова: моделювання, вертикальне зонне плавлення, термоелектричний матеріал, телурид вісмуту.

Вступ

Термоелектрика знаходить все більше практичних застосувань у різних галузях – військовій та космічній техніці, медицині, побутовій техніці тощо [1–10]. Ці

Цитування: Лисько В.В., Кузь Р.В., Разіньков В.В. Гаврилюк С.С. (2025). Комп'ютерне моделювання методу вертикального зонного плавлення для виготовлення злитків термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту з квадратним поперечним перерізом. *Термоелектрика*, (1), 48 – 59. https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-1-48-59

застосування реалізуються в трьох основних напрямах – термоелектричних приладах охолодження, генераторах та вимірювальних приладах. За оцінками [11], ринок термоелектричних перетворювачів на сьогодні складає ~1.46 млрд. доларів США і щороку зростає орієнтовно на 10.6%. Випускається майже 70 млн. одиниць термоелектричних перетворювачів.

При цьому, основними матеріалами, що використовуються у цих перетворювачах енергії, залишаються сплави на основі телуриду вісмуту, які мають найкращі термоелектричні властивості в діапазоні температур 200–600 K [12–15].

Одним із основних промислових методів виготовлення термоелектричних матеріалів є вертикальне зонне плавлення [16]. Якість цього методу залежить від параметрів кристалізації, таких як розподіл домішок, форма фронту кристалізації, температура нагрівача та швидкість переміщення плавильної зони. Оптимізація цих процесів дозволяє отримати матеріал з високою добротністю та однорідністю. Для цього успішно використовується комп'ютерне моделювання, яке значно пришвидшує дослідження та скорочує витрати на їх проведення. Так, у роботах [17, 18] наведено результати комп'ютерного моделювання процесу вертикального зонного плавлення термоелектричного матеріалу у вигляді стрижнів з круглим перерізом, зокрема, досліджено вплив температури та розмірів нагрівника, швидкості росту та інших технологічних параметрів на форму фронту кристалізації. У роботі [19] розглянуто можливість вирощування монокристалів термоелектричних матеріалів методом вертикального зонного плавлення при наявності постійного електричного струму, що проходить через злиток.

Цікавою можливістю є вирощування злитків у формі плоских стрижнів, що не лише підвищує вихід однорідного матеріалу, а й сприяє зменшенню браку при їх розрізанні та дозволяє більш ефективно використовувати матеріал. У роботах [20, 21] проведено комп'ютерну оптимізацію процесу виготовлення плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикального зонного плавлення. У комп'ютерній моделі використано контейнер у вигляді кварцової ампули зі вставками, що формують плоский злиток, виготовленими також з кварцу. Такий підхід дозволяє підвищити відсоток виходу матеріалу з покращеною структурою у 1.2–1.3 рази у порівнянні з круглими злитками для такого ж діаметру ампули.

Подальшим розвитком цієї технології є вирощування злитків із квадратним перерізом, що додатково скоротить втрати при розрізанні дисків термоелектричного матеріалу на вітки термоелементів для перетворювачів енергії.

Оскільки, виготовлення і використання вставок з кварцу зустрічає значні технологічні труднощі, доцільно також розглянути варіанти контейнера, виготовленого з інших матеріалів, наприклад, графіту або кераміки.

Тому *метою цієї роботи* є оцінка можливості зменшення браку термоелектричного матеріалу при виготовленні гілок термоелементів для термоелектричних перетворювачів енергії шляхом вирощування злитків термоелектричних матеріалів на основі телуриду

вісмуту з квадратним перерізом та проведення комп'ютерної оптимізації технологічних режимів та конструкції обладнання для виготовлення таких злитків.

1. Оцінка втрат термоелектричного матеріалу при розрізанні дисків на гілки

Для складання термоелектричних модулів матеріал зазвичай розрізається на гілки квадратного чи прямокутного перерізу. При цьому, при використанні круглих дисків (Рис. 1) значна кількість термоелектричного матеріалу втрачається у вигляді бракованих гілок.

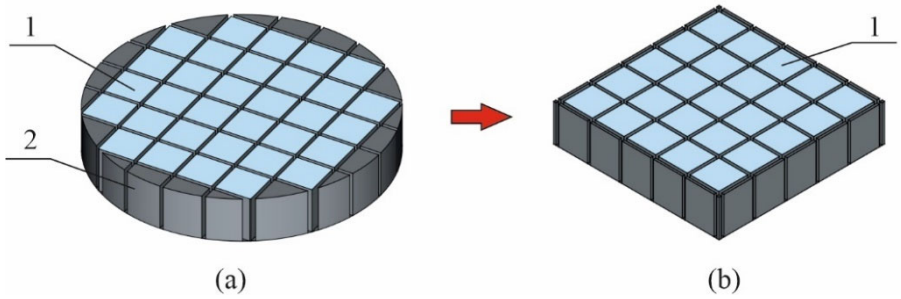

Рис. 1. Розрізання термоелектричного матеріалу.
1 – кондиційні гілки, 2 – браковані гілки

Крім того, певна частина термоелектричного матеріалу втрачається у вигляді технологічного пилу. Ці втрати є невід'ємною частиною процесу розрізання абразивним інструментом. На рис. 2 наведено вихід та втрати термоелектричного матеріалу при розрізанні круглого диску на гілки різного перерізу.

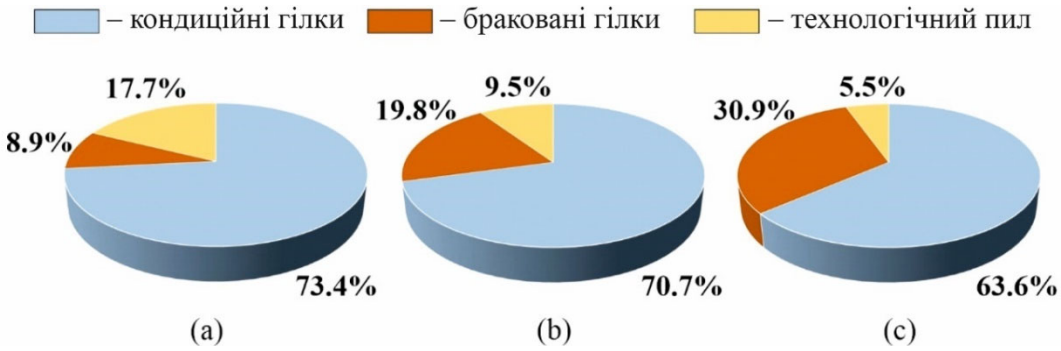

Рис. 2. Оцінка втрат ТЕМ при розрізанні круглого диску ⌀24 мм.
a) гілки 1×1 мм^2; b) гілки 2×2 мм^2; c) гілки 3×3 мм^2

Як видно з діаграм, втрати термоелектричного матеріалу через круглу форму диска можуть складати до 30%. Тому доцільно розглянути можливості отримання злитків квадратного перерізу. Такий підхід в ідеальному випадку повинен залишити тільки втрати у вигляді технологічного пилу в процесі розрізання.

2. Фізична модель

Для досягнення поставленої мети спершу розглянемо фізичну модель процесу отримання злитку термоелектричного матеріалу квадратного перерізу методом вертикального зонного плавлення (Рис. 3).

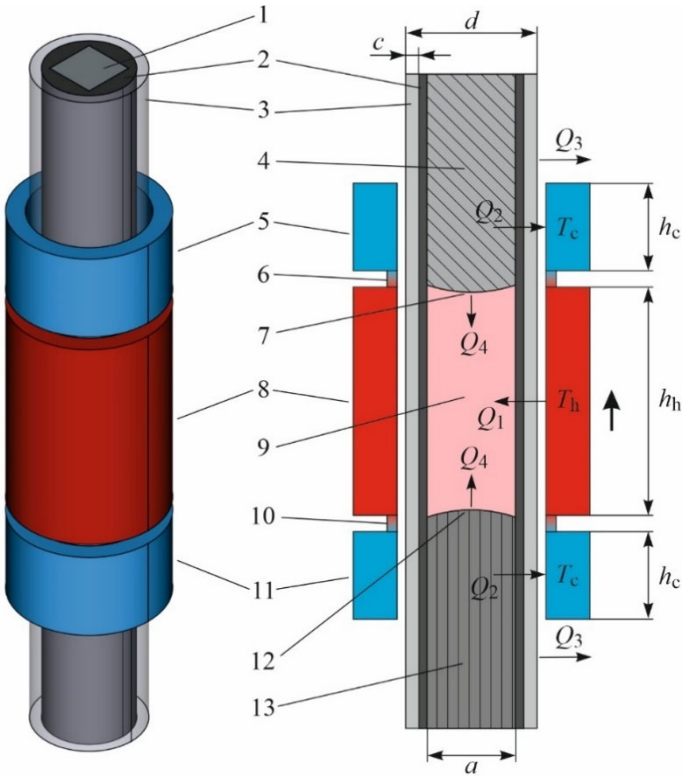

Рис. 3. Фізична модель процесу вирощування термоелектричного матеріалу методом вертикального зонного плавлення:
1 – термоелектричний матеріал, 2 – контейнер, 3 – кварцова ампула,
4, 13 – термоелектричний матеріал у твердій фазі, 5, 11 – охолоджувачі,
6, 10 – елементи кріплення, 7, 12 – фронти розплаву/кристалізації,
8 – нагрівник, 9 – зона розплаву

Термоелектричний матеріал 1 знаходиться в контейнері 2, який формує його геометричну конфігурацію. Елементи 1, 2 розміщено у класичній кварцовій ампулі 3. Полікристалічний матеріал 4 розплавляється в зоні 9 і кристалізується в монокристал 13. Плавлення відбувається завдяки теплу Q_1, яке передається від нагрівника 8 при температурі T_h. Відведення тепла Q_2 здійснюється охолоджувачами 5 та 11 при температурі T_c. На фронтах розплаву 7 та кристалізації 12 виникає додаткове поглинання та виділення тепла Q_4, спричинене фазовими переходами з твердої в рідку фазу та навпаки. Також в моделі враховано втрати тепла Q_3 від ампули в навколишнє середовище. Завданням є оптимізація технологічного режиму для досягнення максимально плоского фронту кристалізації 12. Це дозволить отримати монокристал 13 високої якості.

3. Математичний та комп'ютерний опис моделі

Комп'ютерне моделювання процесу отримання термоелектричного матеріалу методом вертикального зонного плавлення реалізовано у середовищі COMSOL Multiphysics [24].

Для опису моделі застосовано мультифізичний модуль середовища "**Heat Transfer with Surface-to-Surface Radiation"**, який поєднує в собі модулі "Heat Transfer in Solids" та "Surface-to-Surface Radiation". З його допомогою можна моделювати відомі способи теплопередачі – теплопровідність, конвекцію та випромінювання.

Загальне рівняння теплопровідності у диференційній формі має вигляд

$$\rho\, C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho\, C_p \mathbf{u}\, \nabla T - \kappa \nabla T = Q, \tag{1}$$

де ρ – густина, C_p – теплоємність матеріалу, κ – коефіцієнт теплопровідності, $\mathbf{u}$ – швидкість руху середовища, T — температура, t – час, Q – зовнішні джерела тепла.

В даній роботі розглядався стаціонарний випадок, оскільки, як було показано раніше [20, 21], рухом зони можна знехтувати. Швидкість руху середовища рівна нулю. Тоді рівняння (1) набуває вигляду

$$-\kappa \nabla T = Q. \tag{2}$$

Для опису фазового переходу стаціонарне рівняння (2) досить доповнити рівняннями, які враховуватимуть зміну властивостей термоелектричного матеріалу у різних фазах, а також додаткове тепло фазового переходу:

$$\kappa = \theta \kappa_{\text{solid}} + (1-\theta)\kappa_{\text{liquid}}, \tag{3}$$

$$q_{ph} = \lambda \delta (T - T_{\text{m}}) \tag{4}$$

де θ – співвідношення фаз при даній температурі, q_{ph} – теплота фазового переходу, λ – питома теплота плавлення, T_{m} – температура плавлення, δ – дельта-функція. Індекси 'solid' та 'liquid' вказують до якої фази відносяться властивості – тверда чи рідка.

Опис моделі завершують наступні граничні умови до рівняння (2).

Для врахування в моделі процесу *теплопередачі шляхом випромінювання*, на всіх поверхнях повинна виконуватися умова

$$-\mathbf{n}\cdot\mathbf{q} = \varepsilon\left(G - e_b\left(T\right)\right), \tag{5}$$

де **n** – вектор нормалі, **q** – тепловий потік через поверхню, ε – випромінювальна здатність поверхні, G – повне опромінення поверхні, $e_b(T)$ – випромінювання абсолютно чорного тіла при температурі T.

$$e_b(T) = n^2 \sigma T^4, \tag{6}$$

де коефіцієнт заломлення середовища, σ – стала Стефана-Больцмана.

Повне опромінення поверхні

$$G = G_{\text{m}} + G_{\text{amb}} + G_{\text{ext}} \tag{7}$$

включає в себе G_{m} – опромінення від інших тіл моделі, G_{ext} – опромінення від зовнішніх джерел, G_{amb} – опромінення від навколишнього середовища

$$G_{\text{amb}} = F_{\text{amb}} e_b(T_{\text{amb}}), \tag{8}$$

де F_{amb} – коефіцієнт видимості навколишнього середовища.

Теплообмін шляхом *зовнішньої вільної конвекції* описує гранична умова

$$-\mathbf{n}\cdot\mathbf{q} = h(T_{\text{ext}} - T), \tag{10}$$

де h – коефіцієнт теплообміну, T_{ext} – зовнішня температура.

В умовах вільної конвекції коефіцієнт теплообміну

$$h = \frac{k}{L} Nu\,, \tag{11}$$

де k – теплопровідність середовища, L – характерна довжина поверхні, Nu – число Нуссельта.

В модулі "Heat Transfer in Solids" число Нуссельта вводиться емпірично наступним чином:

$$Nu = 0.68 + \frac{0.67 \cdot Ra_L^{1/4}}{\left[1 + \left(0.492 \frac{k}{\mu C_p}\right)^{9/16}\right]^{4/9}} \text{ при } Ra_L \le 10^9, \tag{12}$$

$$Nu = \left[0.825 + \frac{0.387 \cdot Ra_L^{1/6}}{\left(1 + \left(0.492 \frac{k}{\mu C_p}\right)^{9/16}\right)^{8/27}}\right]^2 \text{ при } Ra_L > 10^9, \tag{13}$$

$$Ra_L = \frac{g\beta(T - T_{\text{amb}})L^3}{\nu\alpha}, \tag{14}$$

де μ – динамічна в'язкість середовища, Ra_L – число Релея, g – прискорення вільного падіння, β – коефіцієнт об'ємного теплового розширення середовища, ν – кінематична в'язкість, α – температуропровідність середовища.

Завершують опис моделі граничні умови термостатування зовнішніх поверхонь нагрівника та охолоджувачів відповідно:

$$T = T_{\text{h}}, \tag{15}$$

$$T = T_{\text{c}}. \tag{16}$$

4. Результати моделювання

При моделюванні використовувалися наступні вхідні дані. Внутрішній діаметр ампули d = 24 мм, висота ампули – 300 мм, товщина її стінок с = 3 мм. Висоти нагрівника $h_{\text{h}} = 3d$ = 72 мм та охолоджувачів $h_{\text{c}} = d$ = 24 мм. Поперечний переріз контейнера з термоелектричним матеріалом складав 16×16 мм^2. Температура охолоджувачів встановлювалася на рівні T_{c} = 30 °C. Температура нагрівника змінювалася в діапазоні T_{h} = 840–920 °C для визначення її впливу на форму фронту кристалізації.

Необхідні для моделювання властивості термоелектричного матеріалу отримано на розробленому в Інституті термоелектрики обладнанні [22, 23].

На рис. 4 наведено приклад розрахованого розподілу температури в конструктивних елементах та самому термоелектричному матеріалі у процесі зонного плавлення. На рис. 5 показано відхилення Δz фронту кристалізації від площинності.

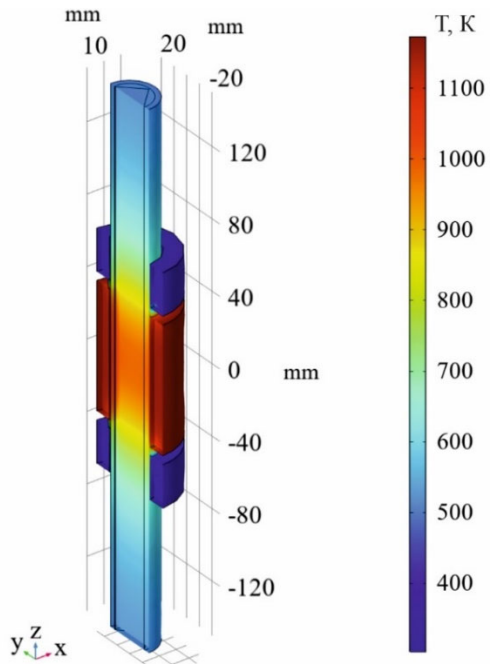

Рис. 4. Розподіл температури в процесі зонного плавлення.
Матеріал контейнера – графіт, температура нагрівника – 900 °C

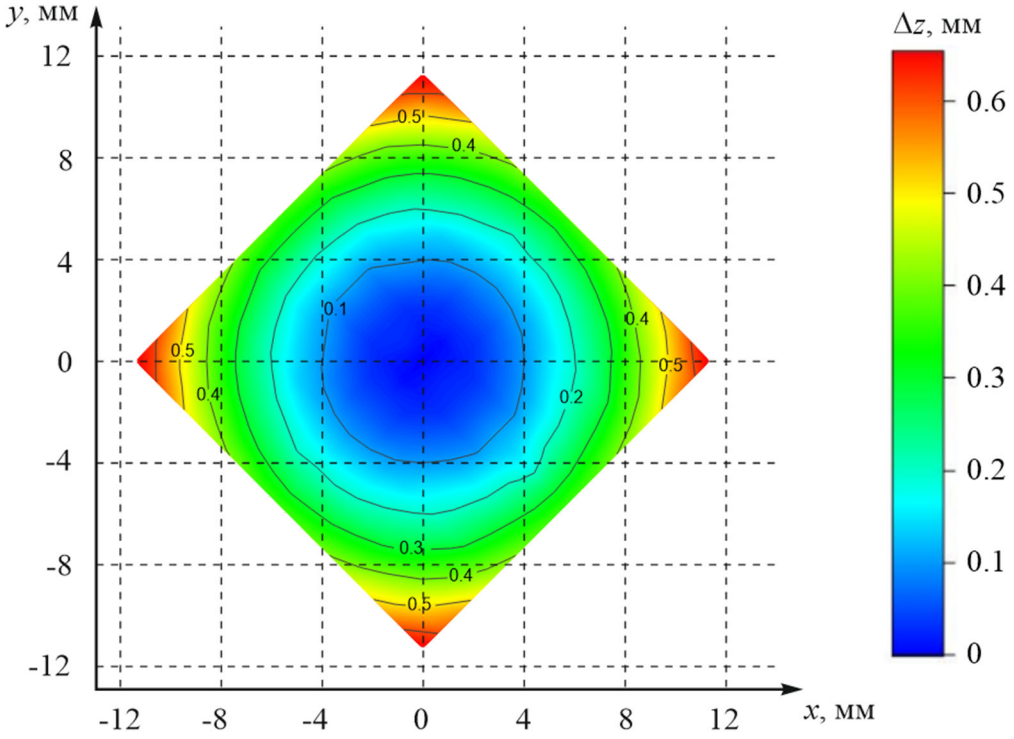

Рис. 5. Приклад кривизни фронту кристалізації.
Матеріал контейнера – графіт, температура нагрівника 840 °C

На рис. 6–8 наведено вигляд фронту кристалізації у площині *xz* при *y* = 0 для різних температур нагрівника та матеріалів контейнера. Нижня частина відповідає рідкій фазі.

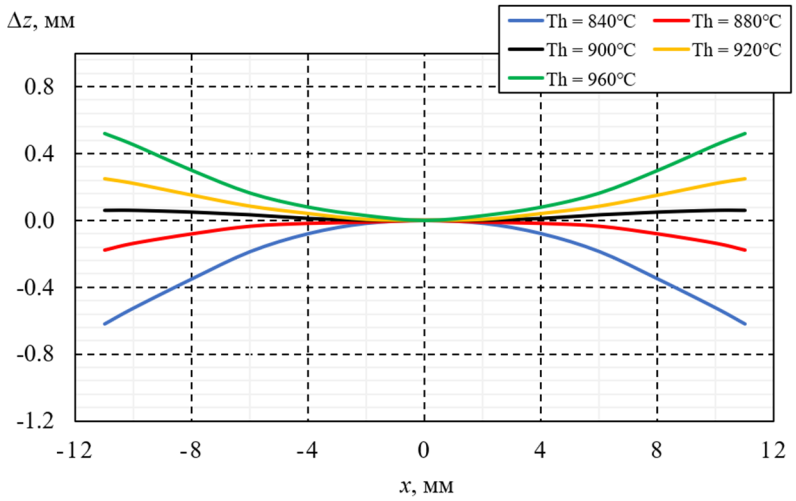

Рис. 6. Фронт кристалізації для контейнера з графіту при різних температурах нагрівника

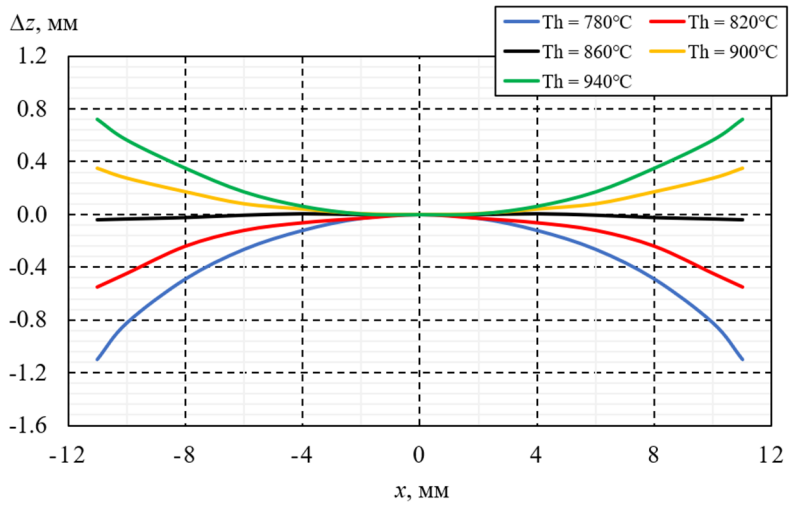

Рис. 7. Фронт кристалізації для контейнера зі скла при різних температурах нагрівника

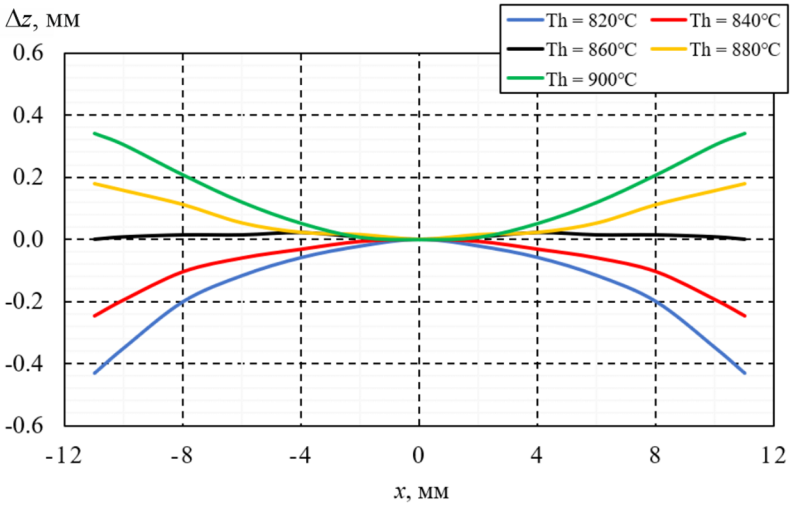

Рис. 8. Фронт кристалізації для контейнера з кераміки при різних температурах нагрівника

Як відомо [26], збільшення градієнту температури на фронті кристалізації позитивно впливає на його форму та стабільність, а отже на якість росту монокристалу.

На рис. 9 показано розраховані у моделі значення цієї величини при використанні різних матеріалів контейнера за умови досягнення площинності фронту.

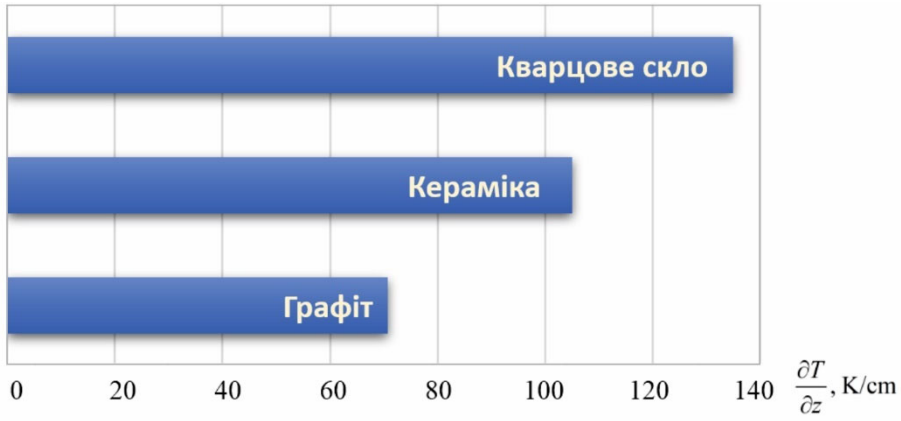

Рис. 9. Градієнт температури на фронті кристалізації для різних матеріалів контейнера

Як видно з рис. 9, матеріал контейнера суттєво впливає на градієнт температури на фронті кристалізації. Градієнт зростає зі зменшенням теплопровідності матеріалу контейнера і у випадку використання кварцового скла досягає найвищого значення серед досліджуваних в цій роботі матеріалів контейнера.

Висновки

1. Використання злитків термоелектричного матеріалу круглого перерізу для отримання гілок термоелементів шляхом розрізання може призводити до 30% втрат за рахунок бракованих гілок по периметру дисків. Цих втрат можна уникнути, використовуючи злитки квадратного перерізу.
2. Комп'ютерним моделюванням процесу зонного плавлення для отримання злитків квадратного перерізу знайдено форму фронту кристалізації та градієнт температури на ньому для випадків використання різних матеріалів контейнера. Показано, що регулюванням температури нагрівника у всіх випадках вдається досягнути задовільної площинності фронту кристалізації та градієнту температури на ньому.
3. Кварцове скло у якості контейнера забезпечує найвищий градієнт температури на фронті кристалізації. Але, зважаючи на складність формування контейнеру з кварцу, кераміка в якості матеріалу контейнера може бути оптимальним варіантом для технологічного і недорогого забезпечення процесу вирощування злитків квадратного перерізу.

Інформація про авторів

Лисько В.В. – Кандидат фіз.-мат. наук.
Кузь Р.В. – Кандидат фіз.-мат. наук.
Разіньков В.В. – Кандидат фіз.-мат. наук.
Гаврилюк С.С. – Студент.

Література

1. Rowe D.M. (Ed.). (2012). *Modules, systems, and applications in thermoelectrics* (1st ed.). CRC Press. https://doi.org/10.1201/b11892
2. d'Angelo M, Galassi C, Lecis N. (2023). Thermoelectric materials and applications: A Review. *Energies*. 16(17):6409. https://doi.org/10.3390/en16176409
3. Lon E. Bell. (2008). Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. *Science*, 321, 1457-1461. DOI:10.1126/science.1158899
4. Riffat S.B., & Ma X. (2003). Thermoelectrics: A review of present and potential applications. *Applied Thermal Engineering*, 23 (8), 913 – 935. https://doi.org/10.1016/S1359-4311(03)00012-7
5. Jaziri N., Boughamoura A., Müller J., Mezghani B., Tounsi F., & Ismail M. (2020). A comprehensive review of thermoelectric generators: Technologies and common applications. *Energy Reports*, 6 (Suppl. 7), 264 – 287. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.12.011
6. Anatychuk L.I., & Kuz R.V. (2016). Thermoelectric generator for trucks. *J. Thermoelectricity,* 3, 40 – 45
7. Huang L., Zheng Y., Xing L., & Hou B. (2023). Recent progress of thermoelectric applications for cooling/heating, power generation, heat flux sensor and potential prospect of their integrated applications. *Thermal Science and Engineering Progress*, 45, 102064. https://doi.org/10.1016/j.tsep.2023.102064
8. Anatychuk L., Lysko V., & Prybyla A. (2022). Rational areas of using thermoelectric heat recuperators. *J. Thermoelectricity*, (3-4), 43 – 67. https://doi.org/10.63527/1607-8829-2022-3-4-43-67
9. Kobylianskyi R., Przystupa K., Lysko V., Majewski J., Vikhor L., Boichuk V., Zadorozhnyy O., Kochan O., Umanets M., & Pasyechnikova N. (2025). Thermoelectric measuring equipment for perioperative monitoring of temperature and heat flux density of the human eye in vitreoretinal surgery. *Sensors*, *25*(4), 999. https://doi.org/10.3390/s25040999
10. Anatychuk L.I., & Kuz' R.V. (2015). Thermodynamic characteristic of cogeneration installations with thermoelectric heat recuperator. *Materials Today: Proceedings*, 2 (2), 871–876. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.05.113
11. Meticulous Research. Thermoelectric modules market. Retrieved February 10, 2025, from https://www.meticulousresearch.com/product/thermoelectric-modules-market-5494.
12. Tritt T. (2000). *Recent trends in thermoelectric materials research, part two (Semiconductors and Semimetals, Vol. 70)*. Academic Press. ISBN-13: 978-0127521794
13. Goldsmid H.J. (2014). Bismuth telluride and its alloys as materials for thermoelectric generation. *Materials*. 7, 2577-2592. https://doi.org/10.3390/ma7042577
14. Cao T., Shi X.L, Li M., Hu B., Chen W., Di Liu W., Lyu W., MacLeod J., Chen Z.G (2023). Advances in bismuth-telluride-based thermoelectric devices: progress and challenges.

EScience, 3 (3). Article 100122. https://doi.org/0.1016/j.esci.2023.100122
15. d'Angelo M, Galassi C, Lecis N. (2023). Thermoelectric materials and applications: A Review. Energies, 16(17):6409. https://doi.org/10.3390/en16176409.
16. Zhai RS., Zhu TJ. (2022). Improved thermoelectric properties of zone-melted p-type bismuth-telluride-based alloys for power generation. Rare Metals, 41, 1490 – 1495. https://doi.org/10.1007/s12598-021-01901-2
17. 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.
18. Anatychuk L.I., & Nitsovich O.V. (2018). Simulation of the effect of thermal unit velocity on the process of growing Bi_2Te_3-based materials by vertical zone melting method. *J. Thermoelectricity*, (3), 76 – 82.
19. Nitsovich O.V. (2018). Computer simulation of Bi_2Te_3 crystallization process in the presence of electrical current. *J. Thermoelectricity*, 5, 12 – 21.
20. Lysko V., & Nitsovich O. (2023). Computer simulation of the process of manufacturing flat ingots of thermoelectric materials based on Bi2Te3 by vertical zone melting method. *J. Thermoelectricity*, 3, 19 – 26. https://doi.org/10.63527/1607-8829-2023-3-19-26
21. Lysko V., & Nitsovich O. (2023). Computer optimization of the vertical zone melting method for manufacturing flat ingots of thermoelectric materials based on Bi_2Te_3. *J. Thermoelectricity*, 4, 27 – 37. https://doi.org/10.63527/1607-8829-2023-4-27-37
22. Anatychuk L.I., & Lysko V.V. (2012). Modified Harman's method. AIP Conference Proceedings, 1449, 373 – 376. https://doi.org/10.1063/1.4731574
23. Anatychuk L.I., Havryliuk M.V., & Lysko V.V. (2015). Absolute method for measuring thermoelectric properties of materials. *Materials Today: Proceedings*, 2 (2), 737 – 743. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.05.110
24. COMSOL Multiphysics, v. 6.0. www.comsol.com. COMSOL AB, Stockholm, Sweden. 2021.
25. Reddy J.N. (2005). *An Introduction to the Finite Element Method*. 3rd Edition (McGraw-Hill Mechanical Engineering). 784 p.
26. Autorenkollektiv. (1983). *Kristallisation aus Schmelzen: Eisenmetalle, Buntmetalle, Hochschmelzende Metalle, Halbleiterelemente, Edelmetalle, Radioaktive Elemente* (K. Hein & E. Buhrig, Hrsg.). VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

Надійшла до редакції 11.02.2025

V.V. Lysko[1,2] (https://orcid.org/0000-0001-7994-6795),
R.V. Kuz[1] (https://orcid.org/0009-0008-1719-3394),
V.V. Razinkov[1] (https://orcid.org/0009-0004-2882-5466),
S.S. Havryliuk[2] (https://orcid.org/0009-0008-6980-7255)

[1]Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;
[2]Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

Computer Simulation of the Vertical Zone Melting Method for Manufacturing Ingots of Bismuth Telluride-Based Thermoelectric Materials with a Square Cross-Section

It has been shown that losses of thermoelectric material when cutting discs with a circular cross-section into legs for thermoelements are significant – the weight of rejected legs can reach 20 – 30 %, depending on the size of the legs and discs. It can be avoided by producing thermoelectric material in the form of ingots with a square cross-section. The results of computer simulation of vertical zone melting for manufacturing ingots of bismuth telluride-based thermoelectric materials with a square cross-section are presented. The dependence of the shape of the crystallization front on the geometric dimensions of the heater and coolers, their temperatures, movement velocity, and other technological parameters was obtained. These dependences were analyzed for different materials used to manufacture the container in which the material is grown – quartz, ceramics and graphite. Multifactorial computer optimization of the process technological modes and the design of the equipment was carried out. Bibl. 26, Fig. 9.
Key words: simulation, vertical zone melting, thermoelectric material, bismuth telluride.

Submitted: 11.02.2025