

---

**МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ РОСТУ  
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ  
НА ОСНОВІ  $Bi_2Ti_3$   
МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЇ  
ЗОННОЇ ПЛАВКИ**



Струтинська Л.Т.



Жихаревич В.В.

*Струтинська Л.Т., Жихаревич В.В.  
(Інститут термоелектрики, вул. Науки, 1,  
Чернівці, 58029, Україна)*

- 
- У статті наведено результати комп'ютерного моделювання процесу росту термоелектричного матеріалу методом вертикальної зонної плавки з використанням теорії асинхронних клітинних автоматів. На основі побудованих моделей теплофізичних процесів у рідких і твердих фазах визначено оптимальні кінетичні, термічні й кількісні умови росту для багатокомпонентних термоелектричних матеріалів на основі  $Bi_2Ti_3$ .

### Вступ

У зв'язку з інтенсивним розвитком технологій вирощування монокристалів з розплаву підвищився інтерес до моделювання фізичних явищ, що лежать в основі процесів росту. Найважливіше технологічне завдання – одержання однорідних монокристалів з досконалою структурою й заданими електрофізичними властивостями. Тому актуальними є процеси моделювання, що дають можливість оптимізувати вибір технологічних параметрів за істотного скорочення матеріальних витрат.

Напівпровідникові тверді розчини  $Bi_2Ti_3-Bi_2Se_3$  і  $Bi_2Ti_3-Sb_2Te_3$  широко використовуються для створення термоелектричних перетворювачів енергії, що працюють в області температур 250 – 600 К. З одержанням термоелектричних матеріалів (ТЕМ) на основі  $Bi_2Ti_3$  методом вертикальної зонної плавки (ВЗП) на стійкість росту монокристала й однорідність матеріалу великий вплив мають радіальний і осьовий градієнти температур, а також кривизна фронту кристалізації, яка є основною технологічною характеристикою. Великого значення при цьому набувають результати математичного й лабораторного моделювання, використання яких дає можливість відслідковувати детальні картини фізичних процесів, що протікають у широкому діапазоні заданих технологічних параметрів, і одержувати при цьому досить точні кількісні результати. Це робить можливим використання комп'ютерного моделювання для пошуку оптимальних технологічних процесів й інженерних рішень.

Традиційно застосовуваний апарат диференціальних рівнянь не завжди ефективний і вимагає більших витрат часу й потужностей. В останні десятиліття все більшого поширення набуло моделювання із застосуванням клітинних автоматів (КА).

Теорія КА заснована на моделюванні складних систем, що складаються із простих підсистем, результатом колективного функціонування яких є складна поведінка всієї системи в цілому. Моделі КА зводять макроскопічні явища до точно визначених мікроскопічних процесів. Такий підхід враховує реальну фізику процесу, даючи можливість задавати складні граничні умови, розглядати складні фазові переходи із проміжними сполуками, висувати різні гіпотези щодо формування фаз і розподілу полів концентрацій і температур, які неможливі у випадку з диференціальними рівняннями [1]. У той же час використання КА робить можливим досліджувати складну поведінку без використання громіздкого математичного опису.

Застосування КА-моделей для комп'ютерного моделювання просторової динаміки в хімії й фізиці приваблює за таких причин [2]:

– КА моделює дискретні зміни, що відбуваються в дискретному просторі й часі, що дає можливість безпосередньо відображати в моделі переміщення й трансформації реальних частин або агентів;

– на функції переходів КА не накладаються ніякі обмеження: вони можуть бути нелінійними, розривними й імовірнісними, що робить можливим моделювати такі процеси, як фазові переходи й хімічні перетворення, а також урахувати умови, за яких допустимі зміни того або іншого стану;

– КА допускають моделювання не синхронізованих процесів (асинхронні КА), що відповідає природному ходу подій у всіх реальних явищах, у яких не введена штучно синхронізація;

– КА моделюють об'єкти, які у працях [3, 4] називаються складними системами (complex systems), оскільки мають дуже прості математичні представлення, але моделюють складні просторово-часові процеси.

Мета нашої праці – розробка фізичної й комп'ютерної моделей процесу росту монокристалів багатокомпонентного термоелектричного матеріалу на основі  $Bi_2Ti_3$  методом ВЗП із використанням теорії асинхронних клітинних автоматів і визначення оптимальних кінетичних, термічних і кількісних умов росту ТЕМ.

### Опис клітинно-автоматних алгоритмів

Програма моделювання процесу росту термоелектричного матеріалу методом ВЗП базується на клітинно-автоматних алгоритмах моделювання теплопереносу, дифузії й фазових переходів. Обґрунтування адекватності застосування клітинних автоматів для моделювання таких процесів наведено у працях [5 – 7]. Перехід від фізичного представлення якого-небудь явища до його клітинно-автоматної моделі й назад виконується шляхом зіставлення фізичних характеристик із середньою кількістю часток, що припадають на певну кількість клітинок [6].

У програмі реалізовано метод безперервних асинхронних клітинних автоматів. Основна відмінність цього методу від інших методів КА-моделювання полягає в особливостях організації правил локальних взаємодій. Обчислення стану двох взаємодіючих КА в кожний наступний момент часу у випадку безперервних клітинних автоматів нагадує процес чисельного розв'язку диференціальних рівнянь явними методами. У зв'язку із цим деякі явні схеми кінцево-різницевого представлення диференціальних рівнянь іноді називають безперервними КА.

Розглянемо метод безперервних асинхронних клітинних автоматів, який використовується в цій програмі. Структуру КА на двовимірному полі клітинок зображено на рис. 1 [8]. КА є сукупністю деяких характеристик, що набувають у загальному випадку безперервні дійсних значень.

Якщо позначити через  $c_j^i$  величину  $j$ -ї характеристики  $i$ -го КА, то конкретна характеристика  $j$  може мати певний фізичний зміст, наприклад, концентрація деякої речовини, напруженість поля й т.п. У зв'язку із цим очевидно, що загальна кількість характеристик  $N$  безпосередньо пов'язана зі складністю модельованих систем, тобто  $N$  – кількість параметрів мікрооб'єктів, які необхідно врахувати з моделюванням системи.

Процес моделювання в нашому випадку відбувається згідно з алгоритмом, суть якого полягає в безперервному повторенні наступних трьох кроків.

1. На клітинному полі випадковим способом визначаються координати деякої  $i$ -тієї клітинки  $c_i$ . Усі клітинки на полі рівноімовірні з погляду їх вибору.
2. Випадковим способом визначаються координати сусідньої з  $c_i$  клітинки –  $c_k$ . У нашому випадку реалізована 4-клітинна схема сусідства.
3. Дві обрані сусідні клітинки взаємодіють між собою, тобто за величинами характеристик клітинок у деякий момент часу  $t$  (вихідні дані) і правилами взаємодії (функцією перетворення) розраховуються характеристики клітинок у наступний момент часу  $t+1$  (результат). Така схема близька до реальних фізичних систем, у яких локальні мікрвзаємодії в основному відбуваються асинхронно, невпорядковано й незалежно.

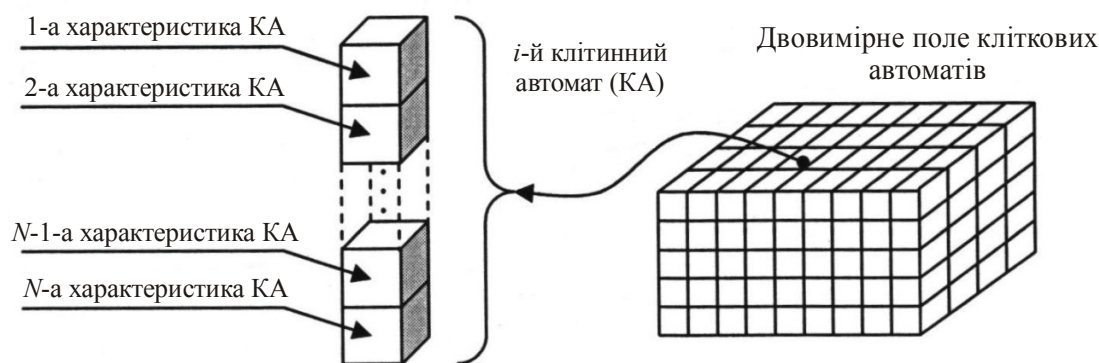


Рис. 1. Структура клітинного автомата на двовимірному полі.

Правила взаємодії подається у вигляді системи ітераційних функцій такого вигляду:

$$\begin{cases} c_j^i = F_j^i(c_1^i, c_2^i, \dots, c_N^i, c_1^k, c_2^k, \dots, c_N^k) \\ c_j^k = F_j^k(c_1^i, c_2^i, \dots, c_N^i, c_1^k, c_2^k, \dots, c_N^k) \end{cases} \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (1)$$

Явний вигляд функцій  $F$  у формулі (1) залежить від природи конкретної модельованої системи. У загальному випадку необхідно прагнути записати функції взаємодії  $F$  у вигляді суперпозиції елементарних актів взаємодій, які мають конкретний фізичний зміст, наприклад, збільшення або зменшення якоїсь характеристики, градієнтне або дифузійне переміщення й т.п. При цьому інтенсивність різних елементарних актів взаємодій може бути різною, що можна врахувати, увівши деякі параметри – «коефіцієнти активності».

## 2. Особливості реалізації моделі росту ТЕМ методом ВЗП

Фізичну модель установки росту ТЕМ методом ВЗП із фрагментом злитка, що включає монокристалічний матеріал, розплавлену зону й полікристал, показано на рис. 2.

Для побудови комп'ютерної моделі задані геометричні розміри кварцової ампули ( $L$  – товщина злитка;  $d$  – товщина стінки кварцового контейнера), у якій вирощується матеріал, температурні залежності параметрів (коефіцієнта теплопровідності  $\kappa(T, t)$ , теплоємності  $c(T, t)$ , густини  $\rho(T, t)$ , в'язкості  $\eta(T, t)$ ) монокристалічного, полікристалічного матеріалу й розплаву у вигляді поліномів, а також температура плавлення й теплота фазового переходу. Модель уможливорює в широкому інтервалі змінювати геометричні й температурні параметри установки росту, характеристики матеріалу в полі-, монокристалічному стані й у розплаві (теплопровідність, теплоємність, щільність, теплота плавлення), а також швидкість росту матеріалу (швидкість руху розплавленої зони).



Оскільки результатом взаємодії двох клітинних автоматів у нашому випадку є вирівнювання температури між ними, то, знаючи розмір кліток і розрахувавши коефіцієнт температуропровідності, можна визначити одиницю часу для розрахунків швидкості нагрівачів, тобто кількість клітково-автоматних взаємодій, що відбуваються з пересуванням нагрівача на одну клітинку. Цей процес можна описати блок-схемою (рис. 3).

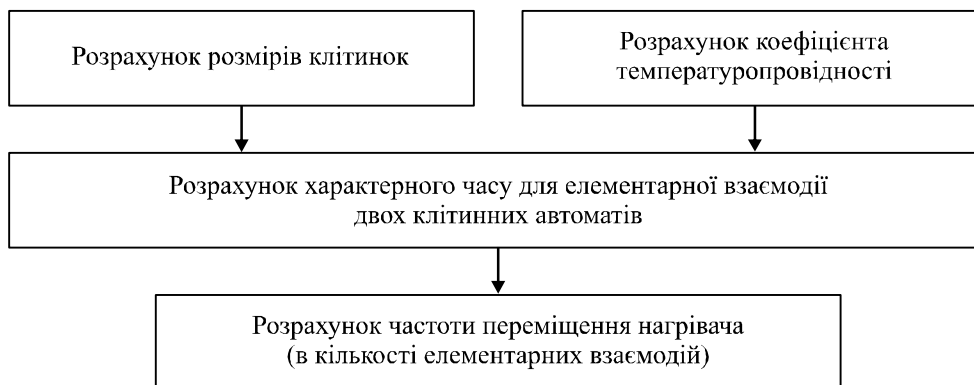


Рис. 3. Послідовність розрахунків часових параметрів.

Двовимірне поле клітинних автоматів має три шари: 1) температура клітинки; 2) внутрішня енергія (враховується за моделювання фазових переходів); 3) індекс стану речовини (монокристал, полікристал або розплав) враховується з вибором поліномів для визначення коефіцієнта теплопровідності, теплоємності й щільності.

Задані закони взаємодії клітинок між собою:

$$C_{ij}^{(n+1)} \rightarrow C_{ij}^{(n)} + \frac{D}{m} (\langle C_{kl}^{(n)} \rangle - C_{ij}^{(n)}) \quad (4)$$

$$T_{ij}^{(n+1)} \rightarrow T_{ij}^{(n)} + \frac{\alpha}{p} (\langle T_{kl}^{(n)} \rangle - T_{ij}^{(n)}) \quad (5)$$

Тут  $m$  і  $p$  – параметри, що характеризуються дискретизацією простору й часу; величини в кутових дужках – середні величини для кліток найближчого оточення ( $k, l$ ).

Також задані закони взаємодії між клітинками з фазовим переходом. Фазовий перехід ( $i, j$ )-ї клітинки з рідкого стану у твердий супроводжується збільшенням температури в ній самій на величину  $dt$  і зменшенням концентрації речовини в рідких клітинках найближчого оточення, тобто

$$T_{ij}^{(n+1)} \rightarrow T_{ij}^{(n)} + dT \quad (6)$$

$$C_{kl}^{(n+1)} \rightarrow C_{kl}^{(n)} - q \cdot \Delta_{kl}^{(n)}, \quad (7)$$

де  $q$  – коефіцієнт, що визначає кінетичну константу швидкості росту кристала;  $\Delta_{kl}^{(n)}$  – перенасичення в ( $k, l$ )-й клітці.

З метою підвищення швидкості розрахунків обчислення розбиваються на два етапи: «грубе» наближення на КА-поле розмірністю  $30 \times 60$  і «точне» наближення на поле в 10 разів більшої розмірності, тобто  $300 \times 600$ . Очевидно, що час розрахунків тим менший, чим менша розмірність поля, але відповідно зменшується й точність обчислень. Таким чином, результати розрахунків температурних полів і фронту кристалізації виводяться з аналізу саме «точної» моделі.

Після виходу на стаціонарний режим «точної» моделі програма виводить на екран температурні залежності по довжині й ширині злитка, вибір відповідного перерізу задається у відсотках. Є можливість виводу графіків, що показують форму фронту кристалізації й нижньої границі полікристала, а також використовувані температурні залежності параметрів термоелектричного матеріалу.

Приклад інтерфейсу програми наведено на рис. 4.

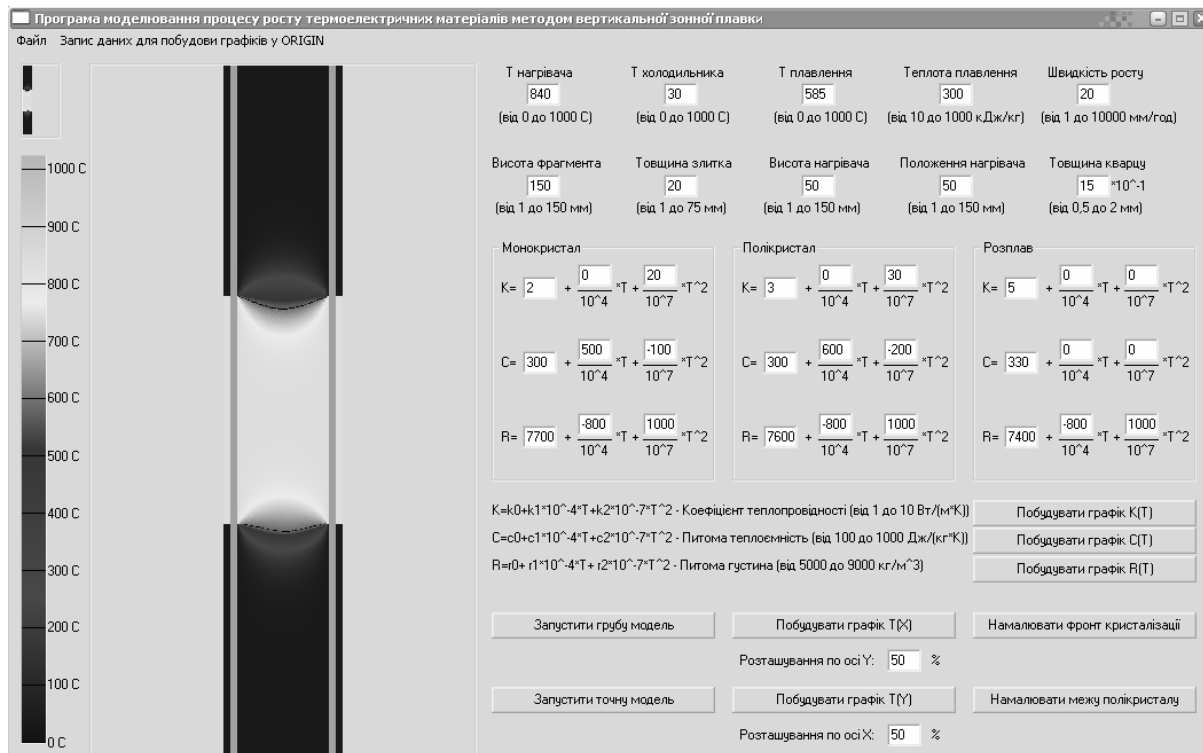


Рис. 4. Інтерфейс програми моделювання процесу росту ТЕМ.

## Результати комп'ютерного моделювання

З використанням методу асинхронних клітинних автоматів побудовані моделі процесу вирощування матеріалу на основі  $Bi_2Ti_3$  методом ВЗП. Температура нагрівача змінювалася в межах 780 – 840°C, діаметр злитка від 24 до 10 мм, ширина нагрівача від 15 до 50 мм, швидкість росту – у межах 1 – 50 мм/год.

Температурна залежність по перерізу злитка  $T(x)$  (рис. 5, 6) є важливою характеристикою для оцінки радіальної однорідності матеріалу в процесі росту методом ВЗП. Як видно на рис. 5 і 6, зі зменшенням діаметра злитка від 24 до 20 мм радіальний градієнт зменшується більше ніж втричі. При цьому, як показав аналіз цілого ряду побудованих моделей, швидкість руху зони (швидкість росту кристала) практично не виявляє впливу на радіальний градієнт температури.

У той же час швидкість росту суттєво впливає на осьовий градієнт температур, розрахований за температурними залежностями уздовж злитка (рис. 7, 8).

Розрахунки показали, що зі зменшенням швидкості росту на 5 мм/год (з 20 до 15 мм/год) осьовий градієнт збільшується в середньому на 17 – 18 К/см за всіх досліджених температур. Осьовий градієнт становить від 188 до 202 К/см для швидкості 15 мм/год і температурі нагрівача від 780 до 840°C.

Величини радіального й осьового градієнтів температури визначають форму фронту кристалізації (рис. 9, 10). Вона може бути опуклою, увігнутою або, в ідеальному випадку, плоскою.

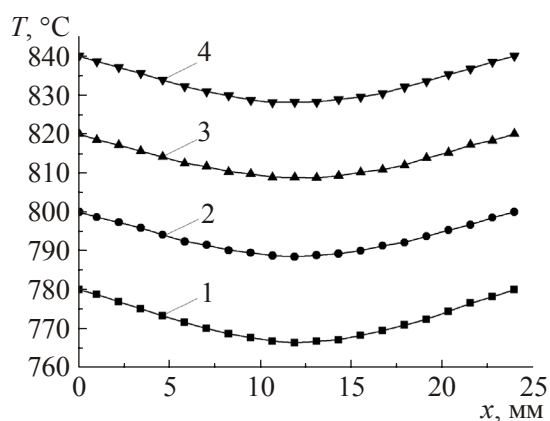


Рис. 5. Залежність температури по перерізу злитка  $T(x)$  для умов  $d = 24$  мм;  $v = 20$  мм/год за температури: 1 – 780°C; 2 – 800°C; 3 – 820°C; 4 – 840°C.

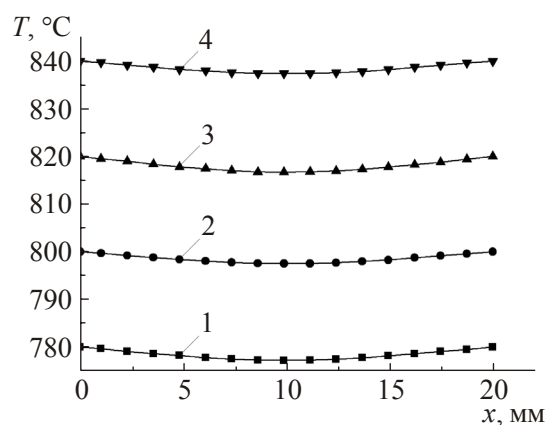


Рис. 6. Залежність температури по перерізу злитка  $T(x)$  для умов  $d = 20$  мм;  $v = 15$  мм/год за температури: 1 – 780°C; 2 – 800°C; 3 – 820°C; 4 – 840°C.

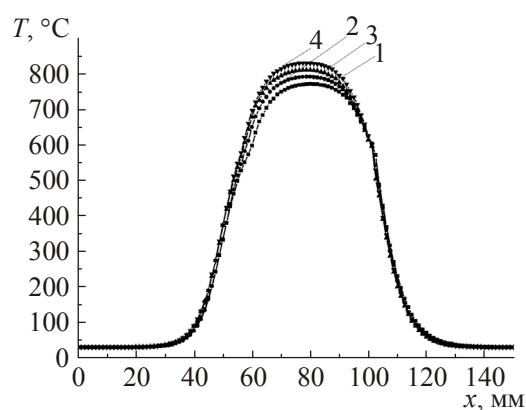


Рис. 7. Залежність температури уздовж злитка  $T(y)$  для умов:  $d = 24$  мм;  $v = 20$  мм/год за температури: 1 – 780°C; 2 – 800°C; 3 – 820°C; 4 – 840°C.

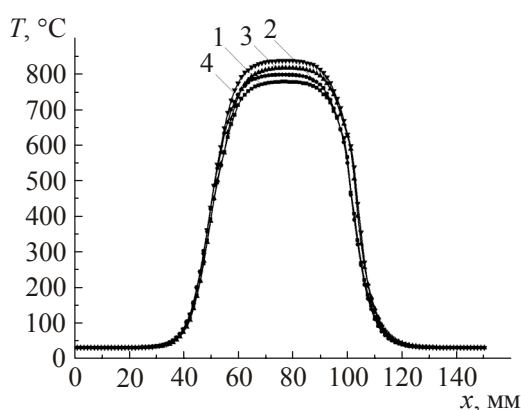


Рис. 8. Залежність температури уздовж злитка  $T(y)$  для умов:  $d = 20$  мм;  $v = 15$  мм/год за температури: 1 – 780°C; 2 – 800°C; 3 – 820°C; 4 – 840°C.

Формуванню плоского фронту кристалізації, а отже концентраційної однорідності в поперечному перерізі злитка, сприяє вибір оптимальної температури нагрівача 800 – 820°C (див. рис. 10) і холодильника 30°C, ширина нагрівача – 40 – 50 мм (з діаметром злитка 20 – 25 мм, тобто  $2d$ ), а також швидкість руху зони від 5 до 15 мм/год, що дає можливість придушити дендритний ріст термоелектричного матеріалу. Ці результати підтверджені експериментальними дослідженнями.

Зменшення ширини нагрівача (ширини розплавленої зони) призводить до значного росту радіального градієнта: він збільшується на порядок за ширини 30 мм і в 30 разів за ширини 20 мм порівняно з 50 мм за інших рівних умов (рис. 11).

Хоча зменшення ширини нагрівача призводить до росту осевого градієнта температури (рис. 12), що є позитивним чинником, одночасно відбувається значне зниження температури в зоні розплаву, зменшення його об'єму, утворення непроплавлених ділянок, що в остаточному підсумку призводить до порушення процесу формування монокристалічного матеріалу.

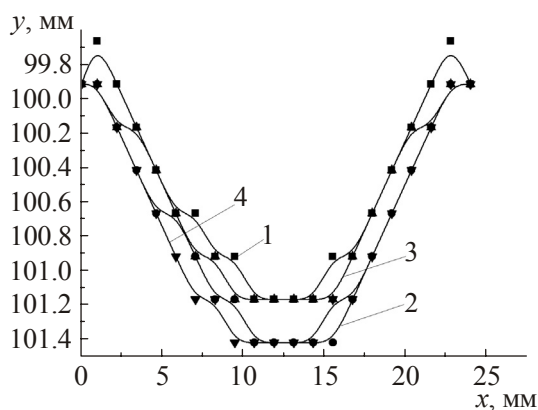


Рис. 9. Форма фронту кристалізації для умов:  $d = 24$  мм;  $v = 20$  мм/год за температури: 1 – 780°C; 2 – 800°C; 3 – 820°C; 4 – 840°C.

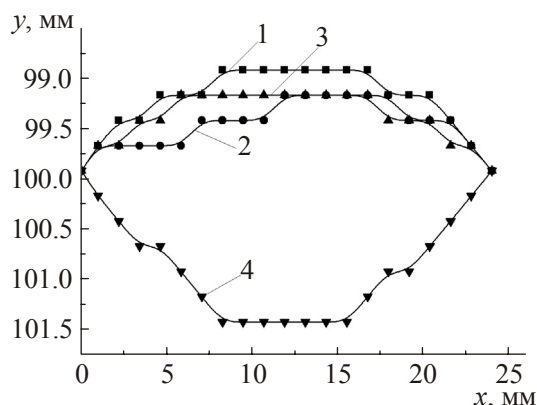


Рис. 10. Форма фронту кристалізації для умов:  $d = 24$  мм;  $v = 15$  мм/год за температури: 1 – 780°C; 2 – 800°C; 3 – 820°C; 4 – 840°C.

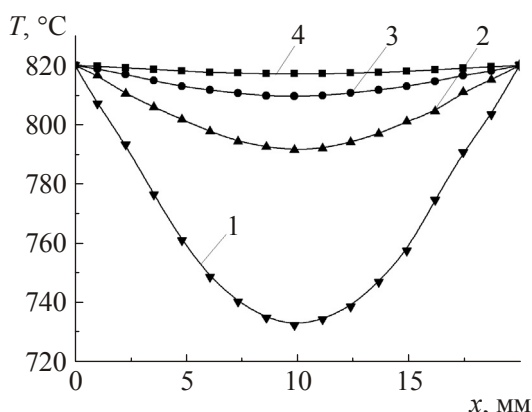


Рис. 11. Залежність температури по перерізу злитка  $T(x)$  для умов:  $T = 820$ °C;  $d = 20$  мм;  $v = 20$  мм/год з шириною нагрівача: 1 – 20 мм; 2 – 30 мм; 3 – 40 мм; 4 – 50 мм.

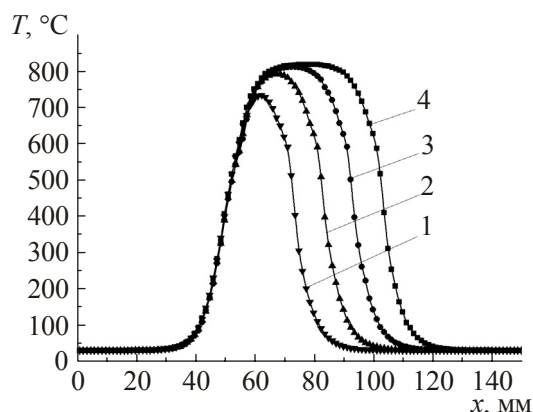


Рис. 12. Залежність температури уздовж злитка  $T(y)$  для умов:  $T = 820$ °C;  $d = 20$  мм;  $v = 20$  мм/год з шириною нагрівача: 1 – 20 мм; 2 – 30 мм; 3 – 40 мм; 4 – 50 мм.

## Висновки

З використанням теорії асинхронних клітинних автоматів розроблено програму комп'ютерного моделювання й здійснено оптимізацію процесу вирощування термоелектричного матеріалу на основі  $Bi_2Ti_3$  методом вертикальної зонної плавки, зокрема моделювання теплофізичних і дифузійних процесів у твердих і рідкій фазах, фазових переходів, теплових і температурних полів у кристалі й розплаві залежно від зовнішніх теплових умов.

За результатами комп'ютерного моделювання теплофізичних процесів визначено оптимальні кінетичні, термічні й кількісні умови росту для багатокомпонентних ТЕМ у процесі їх вирощування методом ВЗП. Побудовано температурні поля, визначено форму фронту кристалізації й границі розплав-полікристал, осьовий і радіальний градієнти в широких межах зміни геометричних і технологічних параметрів росту. Визначено оптимальну температуру нагрівача – 800 – 820°C; вирівнювання фронту кристалізації спостерігається за низьких швидкостей руху розплавленої зони  $v = 5 - 15$  мм/год і товщини злитка  $d \leq 24$  мм. Однорідні за



сполукою монокристали можна одержати, змінюючи ширину розплавленої зони в межах від 40 до 50 мм, при цьому радіальний градієнт температур не перевищує 3 К/см.

### **Література**

1. Абашева Э.Р. Исследование и моделирование процессов кристаллизации с применением клеточных автоматов / Дис. к.т.н. – Москва, РХТУ – 2007.
2. Бандман О.Л. Метод построения клеточно-автоматных моделей процессов формирования устойчивых структур / О.Л. Бандман // Прикладная дискретная математика. – 2010. – № 4 (10). – С. 91 – 99.
3. Wolfram S. A new Kind of science. USA: Wolfram media Inc. – 2002. – 1197 p.
4. Simulating Complex Systems by Cellular Automata / eds. A.G. Hoekstra, J. Kroc, P.M.A. Slood. Berlin: Springer. – 2010. – 350 p.
5. Тоффоли Т. Машины клеточных автоматов / Т. Тоффоли, Н. Марголюс – М.: Мир, 1991. – 280 с.
6. Бандман О.Л. Клеточно-автоматные модели пространственной динамики / О.Л. Бандман // Системная информатика. – 2005. – Вып. 10. – С. 57 – 113.
7. Ванг В.К. Исследование пространственно распределённых динамических систем методами вероятностно го клеточного автомата / В.К. Ванг // Успехи физических наук. – 1999. – Т. 169, № 5. – С. 481 – 505.
8. Жихаревич В. Моделирование процессов самоорганизации и эволюции систем методом непрерывных асинхронных клеточных автоматов / В. Жихаревич, С. Остапов // Компьютинг. – 2009. – Т. 8, Вып. 3. – С. 61 – 71.
9. Швец И.Т. Теплотехника / Швец И.Т., Толубинский В.И., Алабовский А.Н. – Киев: Вища школа, 1976. – 520 с.

Надійшла до редакції 04.04.2012.