



Ніцович О.В.

Ніцович О.В. канд. фіз.-мат. наук<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет  
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,  
Чернівці, 58000, Україна, e-mail: anatysh@gmail.com;

## ДОСЛІДЖЕННЯ УМОВ ФОРМУВАННЯ ПЛОСКОГО ФРОНТУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ПРИ ВИРОЩУВАННІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ $Bi_2Te_3$ МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЇ ЗОННОЇ ПЛАВКИ

У роботі представлено результати комп'ютерних досліджень термоелектричних матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$ , вирощених методом вертикальної зонної плавки. Визначено оптимальну висоту пічки і її температуру, при яких фронт кристалізації буде максимально плоским, що сприяє формуванню монокристала. Показано, що моделювання таких процесів дає можливість суттєво знизити матеріальні витрати і час досліджень, при цьому забезпечивши вирощування кристалів необхідної якості. Бібл. 3, рис. 7.

**Ключові слова:** телурид вісмуту, фронт кристалізації, моделювання.

### Вступ

Унікальні властивості термоелектрики забезпечують її широке використання у телекомунікаційній, оптоелектронній, військовій та автомобільній техніці, мікроелектроніці, космосі, побуті та медицині. Таким чином, за прогнозами експертів, кількість використовуваних термоелектричних модулів з 2020 року перевищуватиме 20 мільйонів одиниць. Збільшення застосувань термоелектрики супроводжується ростом числа компаній, які використовують термоелектричні генератори та охолоджувачі у своїх виробках.

Створення високоякісних термоелектричних приладів можливе лише при наявності відповідних матеріалів, що володіють необхідними фізичними та механічними властивостями, які залежать від їх хімічного складу, чистоти, структурної досконалості, а також, від технології їх вирощування та обробки.

Вдосконаленню методів отримання термоелектричних матеріалів (ТЕМ) на основі  $Bi_2Te_3$  приділяється багато уваги у зв'язку з тим, що цим матеріалам практично немає альтернативи при виготовленні термоелектричних перетворювачів для інтервалу температур 200-400 К. Метод вертикальної зонної плавки (ВЗП) є одним із найпоширеніших промислових методів вирощування монокристалів твердих розчинів  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$  та  $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ . При отриманні ТЕМ даним методом великий вплив на стійкість зростання монокристала і його однорідність має кривизна фронту кристалізації, яка є основною технологічною характеристикою росту [1–2]. Форму фронту кристалізації, який може бути опуклим в рідку фазу, плоским або увігнутим в тверду фазу, визначають величини радіального і осевого градієнтів температури в кристалі під час вирощування.

Найбільш сприятливим для вирощування монокристалів з малою кількістю структурних дефектів є плоский фронт кристалізації, оскільки на опуклому у розплав або увігнутому у кристал фронті кристалізації випадкові кристалічні зародки (домішкові зародки) будуть рости сумісно з основним, а на плоскому фронті кристалізації вони будуть відтіснятися до периферії і вироджуватися (рис. 1).

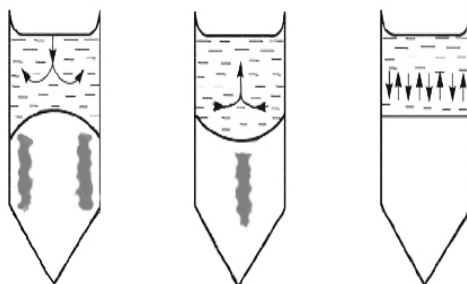


Рис. 1. Розподіл домішок у кристалі відносно форми фронту кристалізації

Отже, актуальним є моделювання процесу вирощування ТЕМ, що дозволяє дослідити залежність форми фронту кристалізації від технологічних параметрів ВЗП, при цьому суттєво знизивши матеріальні витрати і час досліджень, забезпечивши вирощування кристалів необхідної якості.

Метою даної роботи є моделювання процесу вирощування термоелектричних матеріалів на основі  $Bi_2Te_3$  методом вертикальної зонної плавки, а також аналіз впливу умов росту ТЕМ на формування плоского фронту кристалізації з метою отримання однорідного за структурою і складом матеріалу.

### Фізична модель процесу вертикальної зонної плавки

Фізична модель процесу вирощування монокристалів на основі  $Bi_2Te_3$  методом вертикальної зонної плавки представлена на рис. 2.

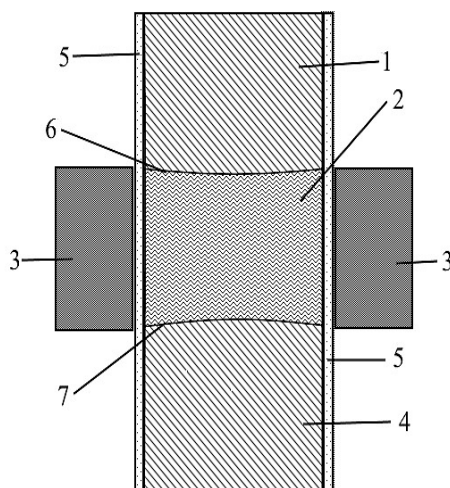


Рис. 2. Фізична модель установки вирощування ТЕМ методом вертикальної зонної плавки:

- 1 - матеріал в твердій фазі(полікристал), 2 – матеріал в рідкій фазі(зона розплаву),
- 3- нагрівники, 4 – матеріал в твердій фазі(монокристал), 5 – кварцова ампула,
- 6 – границя фронту розплаву, 7 – границя фронту кристалізації.

На рисунку зображено фрагмент злитка, що включає полікристалічний матеріал 1, розплавлену зону 2 та монокристал 4. Злиток поміщено в кварцову ампулу 5. За допомогою нагрівача 3 формується розплавлена зона 2, яка переміщується разом з нагрівачем вздовж зразка, забезпечує плавлення полікристалу та кристалізацію розплаву нижче границі 7, яку називають фронтом кристалізації.

### Математичний та комп'ютерний опис моделі

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:

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

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

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

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

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

$$k = \theta k_{phase1} + (1 - \theta) k_{phase2}, \quad (6)$$

де  $\rho$  – густина;  $C_p$  – теплоємність матеріалу при постійному тиску;  $k$  – теплопровідність;  $u$  – швидкість руху середовища, в досліджуваній задачі рівна нулю;  $T$  – температура;  $t$  – час;  $\theta$  – співвідношення фаз при даній температурі;  $\alpha_m$  – масове відношення між фазами;  $L$  – прихована теплота фазового переходу;  $Q$  – зовнішній тепловий потік. Індеси phase1 та phase2 показують до якої фази відносяться властивості, тверда фаза чи рідка, відповідно.

Рівняння (1) розв'язуються з врахуванням наступних граничних умов:

-нагрівник теплоізолюваний

$$-n \cdot (-k \nabla T) = 0 \quad (7)$$

- теплообмін з навколишнім середовищем

$$-n \cdot (-k \nabla T) = \varepsilon \sigma (T_1^4 - T^4) \quad (8)$$

$\varepsilon$  – коефіцієнт поверхневого випромінювання (ступінь чорноти середовища),  $T_1$  – температура поверхні тіла (ампули),  $T$  – температура середовища,  $\sigma$  – постійна Стефана-Больцмана,  $n$  – вектор нормалі до грані нагрівника.

Для побудови комп'ютерної моделі задавалися геометричні розміри кварцової ампули, в якій вищевисхіданється матеріал, температурні залежності параметрів полікристалічного матеріалу і розплаву

(коефіцієнт теплопровідності  $\kappa(T)$ , теплоємності  $C(T)$ , густини  $\rho(T)$ , а також температуру плавлення  $T_{EM}$  і теплоту фазового переходу  $L$ ).

Модель дозволяє в широкому інтервалі змінювати геометричні і температурні параметри установки росту, а також характеристики матеріалу в твердому та розплавленому станах.

### Результати комп'ютерного моделювання процесу вирощування термоелектричного матеріалу на основі $Bi_2Te_3$ методом вертикальної зонної плавки

Розглядався процес вирощування синтезованого матеріалу  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ , в кварцовій ампулі, товщина стінок якої 3мм, довжина злитка 250мм, діаметр  $d = 24$  мм. Температура нагрівача змінювалася в межах 680-950 °С, висота від 24 до 96 мм.

Було досліджено залежність форми фронту кристалізації від ширини розплавленої зони (висоти нагрівника  $h$ ) при різних температурах.

Комп'ютерну модель процесу ВЗП та вигляд фронту кристалізації зображено на рис. 3.

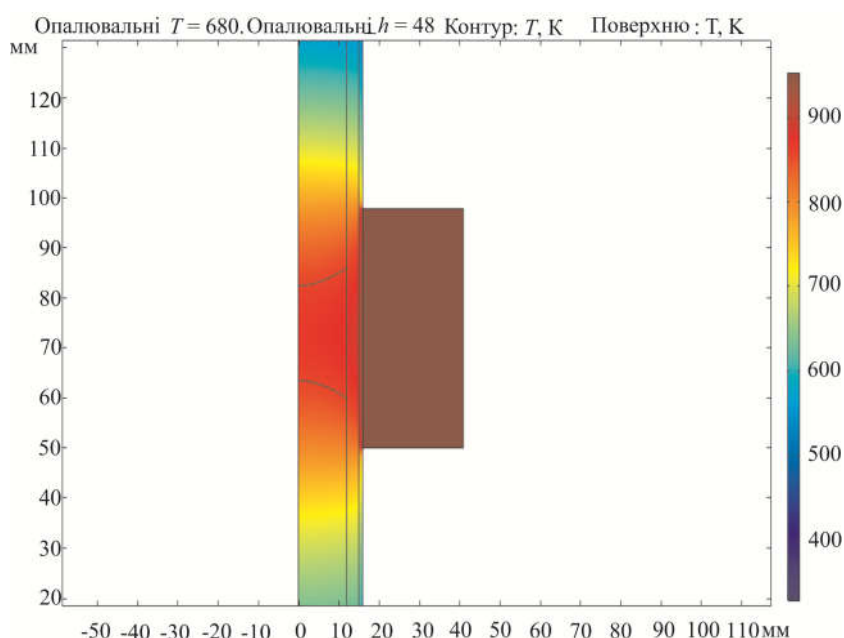


Рис. 3. Комп'ютерна модель та схематичне зображення фронту кристалізації в процесі вертикальної зонної плавки при висоті пічки  $h = 48$ мм,  $T = 680^\circ C$ .

Як відомо [3], фронт кристалізації є показником теплових умов, які створюються в процесі вирощування. Форма фронту кристалізації задається кінетичними та тепловими умовами процесу ВЗП та характеризує структуру кристалу, що вирощується. Від форми фронту кристалізації залежать коефіцієнти розподілу домішок в кристалі та його механічні властивості. Тому одним з найважливіших завдань при отриманні кристалів методом ВЗП є підтримання оптимальної форми фронту протягом всього процесу вирощування ТЕМ.

Результати моделювання за описаною програмою показали, що при вирощуванні, наприклад, злитка діаметром  $d = 24$  мм з висотою нагрівача  $h = 24$  мм (висота нагрівача рівна діаметру вирощуваного кристалу  $h = 1d$ ), температура при якій формується плоский фронт кристалізації відповідає значенню  $T = 860^\circ C$  (рис.4).

Форму фронту кристалізації при висоті нагрівника від  $2d$  до  $4d$  для різних температур, показано на рис. 5 – 7.

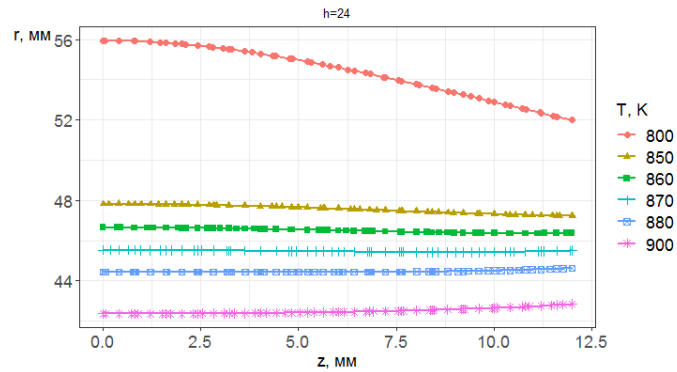


Рис. 4. Форма фронту кристалізації при висоті пічки  $h = 1d$  для різних температур.

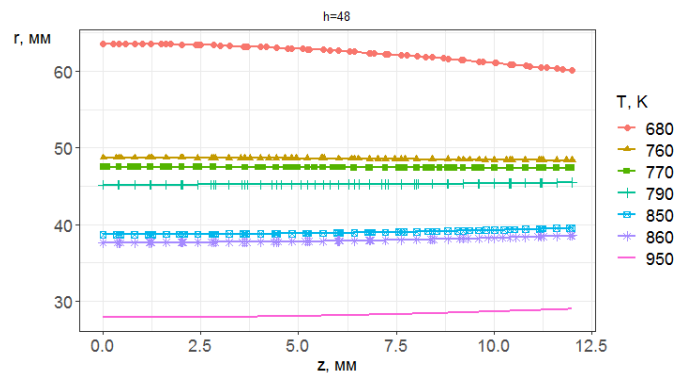


Рис. 5. Форма фронту кристалізації при висоті пічки  $h = 2d$  для різних температур.

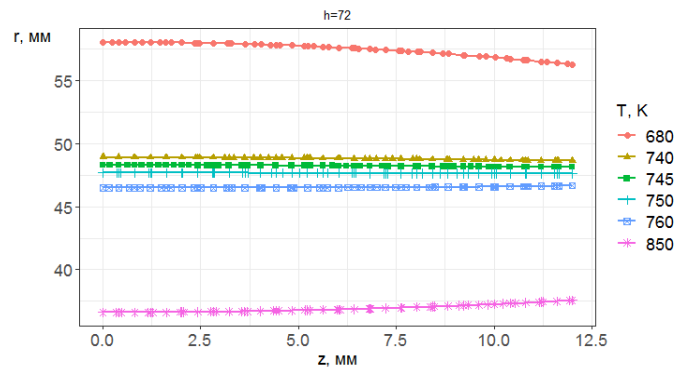


Рис. 6. Форма фронту кристалізації при висоті пічки  $h=3d$  для різних температур.

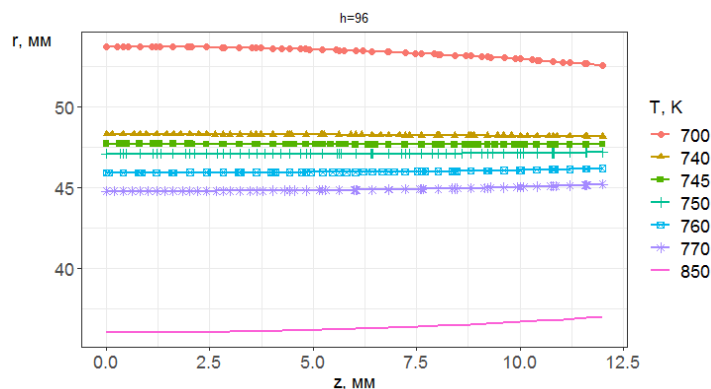


Рис. 7. Форма фронту кристалізації при висоті пічки  $h=4d$  для різних температур.

Як видно з рисунків, із збільшенням висоти пічки, для заданої температури, фронт кристалізації вирівнюється. Можна також побачити, що при  $h = 3d$  та  $4d$  фронт кристалізації є плоским при однакових температурах нагрівника від  $745\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , які є оптимальними для вирощування заданого матеріалу, а також зробити висновок, що і  $h = 3d$  є оптимальним параметром нагрівача.

## Висновки

Показано, що розроблена комп'ютерна модель процесу вертикальної зонної плавки дає можливість досліджувати форму фронту кристалізації, який є основною технологічною характеристикою росту, а також, визначати оптимальні умови вирощування для багатокомпонентних термоелектричних матеріалів.

Досліджено форму фронту кристалізації в широких межах зміни геометричних і температурних параметрів нагрівача. Визначено, що однорідні за структурою монокристали можна отримати при висоті нагрівника, що рівна трьом діаметрам вирощуваного злитка  $h = 3d$  та оптимальній температурі  $745\text{-}750\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$ / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // Под редакцией Б.Я. Мойжеса. М.: Наука – 1972. – 320с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства/ Анатычук Л.И. // – К.: Наукова думка – 1979. – 768 с.
3. Вильке К.Т. Методы выращивания кристаллов / Вильке К.Т. // Л.: Недра – 1977. – 329с.

Надійшла до редакції .19.07.2018

**Ницович О.В.** канд. фіз.-мат. наук<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,  
Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatyach@gmail.com;

<sup>2</sup>Черновицкий национальный университет им. Ю. Федьковича,  
ул. Коцюбинского, 2, Черновцы, 58012, Украина, e-mail: anatyach@gmail.com

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛОСКОГО ФРОНТА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПРИ ВЫРАЩИВАНИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ $Bi_2Te_3$ МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ

*В работе представлены результаты компьютерных исследований термоэлектрических материалов на основе  $Bi_2Te_3$ , выращенных методом вертикальной зонной плавки. Определенно оптимальную высоту печи и ее температуру, при которых фронт кристаллизации будет максимально плоским,*

что способствует формированию монокристалла. Показано, что моделирование таких процессов дает возможность существенно снизить материальные расходы и время исследований, при этом обеспечив выращивание кристаллов необходимого качества. Библ. 3, рис. 7.

**Ключевые слова:** теллурид висмута, фронт кристаллизации, моделирование.

**O.V. Nitsovuch** *Cand. phys.-math. sciences*<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,  
1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine;

<sup>2</sup>Yu. Fedkovych Chernivtsi National University, 2, Kotsyubinsky str.,  
Chernivtsi, 58012, Ukraine; e-mail: anatysh@gmail.com

*This paper presents the results of computer research on  $Bi_2Te_3$  based thermoelectric materials grown by vertical zone melting method. The optimal height of the furnace and its temperature whereby the crystallization front will be as flat as possible, contributing to the formation of a single crystal, is determined. It is shown that simulation of such processes makes it possible to reduce considerably material costs and research time, while ensuring growth of crystals of the required quality. Bibl. 3, Fig. 7.*

**Key words:** bismuth telluride, crystallization front, simulation.

## 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  $Bi_2Te_3$ ]. B.Ya.Moizhes (Ed.). Moscow: Nauka [in Russian].
2. Anatyshuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva* [Thermoelements and thermoelectric devices]. Kyiv: Naukova Dumka [in Russian].
3. Vilke K.T. (1977). *Metody vyrashchivaniia kristallov* [Methods of crystal growth]. Leningrad: Nedra [in Russian].

Submitted: 19.07.2018