



Ніщович О. В.

Ніщович О.В., канд. фіз.-мат. наук¹

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

²Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ КРИСТАЛІЗАЦІЇ Bi_2Te_3 ПРИ НАЯВНОСТІ ЕЛЕКТРИЧНОГО СТРУМУ

У статті представлений підхід до побудови комп'ютерної моделі процесу вирощування термоелектричних матеріалів 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. Наведено результати візуалізації чисельного рішення моделі. Бібл. 10, рис. 5.

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

Вступ

Термоелектричні перетворювачі енергії – охолоджувачі та термогенератори – знаходять широке використання в багатьох галузях сучасної техніки. Актуальною задачею є підвищення ефективності цих пристроїв, зокрема створення для них матеріалів з високою термоелектричною добротністю Z .

Найбільш широко використовуються напівпровідникові тверді розчини Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 і Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 , що мають максимальні значення добротності в області температур 250 – 500 К. Для отримання термоелектричного матеріалу (ТЕМ) на основі Bi_2Te_3 з високими параметрами найбільш перспективними є методи направленої кристалізації розплаву та метод вертикальної зонної плавки. Причому, отримання термоелектричних матеріалів з необхідними властивостями можливе лише в умовах контрольованого процесу кристалізації. Тому актуальним є моделювання процесів вирощування ТЕМ, що дають можливість оптимізувати вибір технологічних параметрів установки.

У роботах [1, 5] розглядалася можливість вирощування монокристалів термоелектричних матеріалів методом вертикальної зонної плавки при наявності електричного струму, що проходить через злиток. Відомо, що границя розділу твердої та рідкої фаз одного і того ж матеріалу є тим місцем де стрибкоподібно змінюється величина коефіцієнта термоЕРС, електропровідність, теплопровідність та інші властивості. На границі розділу фаз змінюється і картина заповнення енергетичних рівнів електронами. Це проявляється в ефекті Пельтьє, що виникає на фронті кристалізації матеріалу при пропусканні через вирощуваний кристал

електричного струму. Та кількість тепла, що виділяється чи поглинається на границі розділу між рідкою та твердою фазами може вплинути на хід кристалізації.

Таким чином, метою даної роботи є створення способу побудови комп'ютерної моделі процесу вирощування термоелектричних матеріалів 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.

Фізична модель процесу вертикальної зонної плавки

Фізична модель процесу 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.

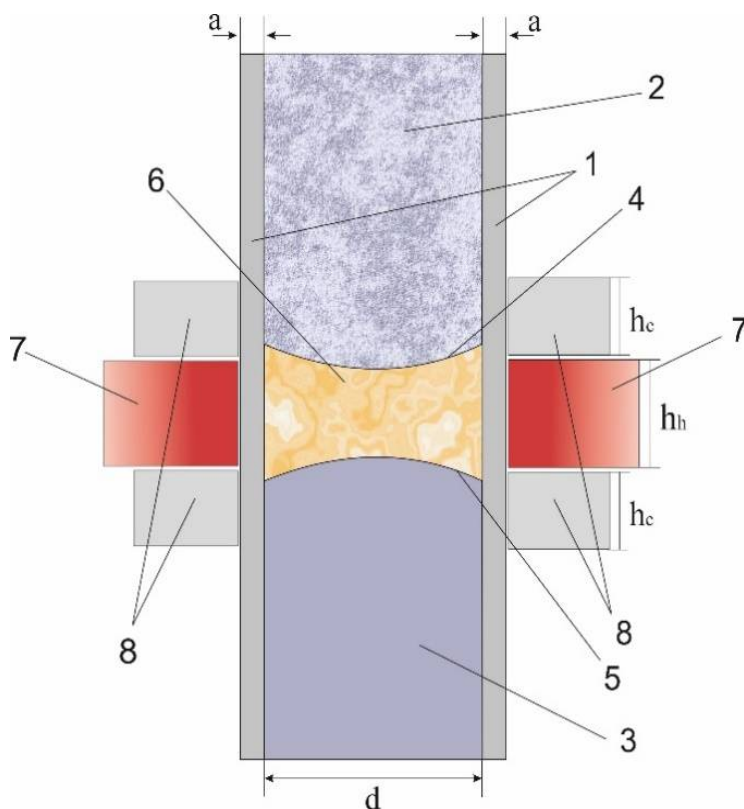


Рис. 1. Фізична модель установки вирощування ТЕМ методом вертикальної зонної плавки:
 1 – кварцова ампула, 2 – матеріал в твердій фазі (полікристал), 3 – матеріал в твердій фазі (монокристал), 4 – границя фронту розплаву, 5 – границя фронту кристалізації,
 6 – матеріал в рідкій фазі (зона розплаву),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

Оскільки границі розділу твердої та рідкої фаз 4 та 5 одного і того ж матеріалу є місцем різкої зміни властивостей даного матеріалу, зокрема, величини коефіцієнта термоерс α , електропровідності σ чи теплопровідності κ , то при пропусканні через дані границі

електричного струму, на одній із них буде поглинатися, а на іншій, відповідно, виділятися тепло Пельтьє.

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 ρ – густина, $кг/м^3$; C_p – теплоємність матеріалу при постійному тиску, $Дж/(кг \cdot К)$; k – теплопровідність, $Вт/(см \cdot К)$, u – швидкість руху середовища, $м/с$, в досліджуваній задачі рівна нулю; T — температура, $К$; 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, $Вт$. Індеси $phase1$ та $phase2$ показують до якої фази відносяться властивості, тверда фаза чи рідка, відповідно.

Тепло Джоуля-Ленца, що виникає в матеріалі за рахунок проходження електричного струму, враховується в правій частині рівняння (1) ще одним доданком $Q_e = jE$.

Для врахування термоелектричних ефектів, зокрема ефекту Пельтьє, що виникає на границях розділу фаз, формулу (2) записуємо наступним чином:

$$q = -k \nabla T + Pj, \quad (7)$$

тут

$$j = \sigma E + j_e, \quad (8)$$

$$j_e = -\sigma \alpha \nabla T, \quad (9)$$

$$P = \alpha T,$$

$$E = -\nabla U.$$

де U – електричний потенціал, В; α – коефіцієнт термоерс, мкВ/К; σ – електропровідність, $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$.

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

$$U|_{z=0} = U_0, U|_{z=l} = 0.$$

На усіх зовнішніх стінках нагрівника та охолоджувачів задавалася умова теплоізоляції:

$$-n \cdot (-\kappa \nabla T) = 0. \quad (10)$$

На зовнішній стінці кварцової ампули (на ділянках, що не контактують з нагрівачем на охолоджувачами) задається гранична умова теплового потоку, у вигляді функції:

$$-n \cdot (-\kappa \nabla T) = h \cdot (T_{ext} - T), \quad (11)$$

де T_{ext} – температура навколишнього середовища, К; T – температура внутрішньої стінки ампули, К; n – вектор напрямлений по нормалі до поверхні циліндра (ампули); h – коефіцієнт тепловіддачі, Вт/($\text{м}^2 \cdot \text{К}$), який виражається формулою [8]:

$$h = \begin{cases} \frac{k}{l} \left(0,68 + \frac{0,67 Ra_l^{1/4}}{\left(1 + \left(\frac{0,492k}{\mu C_p} \right)^{9/16} \right)^{4/9}} \right), & \text{если } Ra_l \leq 10^9 \\ \frac{k}{l} \left(0,825 + \frac{0,38 Ra_l^{1/6}}{\left(1 + \left(\frac{0,462k}{\mu C_p} \right)^{9/16} \right)^{8/27}} \right), & \text{если } Ra_l > 10^9 \end{cases}.$$

тут Ra_l – число Релея, що визначається наступним виразом:

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

де g – прискорення вільного падіння, $\text{м}/\text{с}^2$; α_p – температурний коефіцієнт об'ємного розширення, К^{-1} ; l – довжина шару повітря, м; μ – динамічна в'язкість, $(\text{Па}\cdot\text{с})$.

Результати комп'ютерного моделювання

Як приклад використання розробленої програми, розглядався процес вирощування синтезо-

ваного матеріалу Bi_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. Для моделювання впливу електричного струму на процес вирощування, на кінцях злитка створювалася різниця потенціалів від 0 до 4 В. На рис. 2 представлено вигляд змодельованої системи.

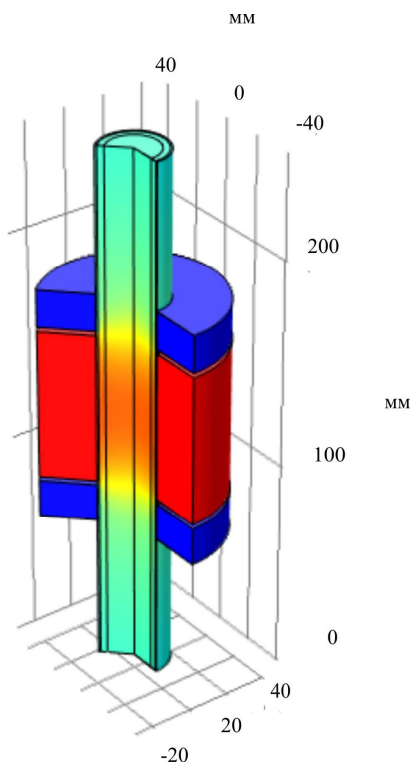


Рис. 2. Комп'ютерна модель установки вирощування ТЕМ методом вертикальної зонної плавки.

Температурні залежності коефіцієнтів термоЕРС $\alpha(T)$, електропровідності $\sigma(T)$ та теплопровідності $\kappa(T)$ для Bi_2Te_3 показано на рис. 3-5. Наведені залежності були побудовані згідно із даними отриманими з літературних джерел [2, 9].

За рахунок зміни властивостей досліджуваного матеріалу, зокрема, величини та знаку коефіцієнта термоерс α , електропровідності σ чи теплопровідності κ , при пропусканні через вирощуваний кристал електричного струму, на границях розділу фаз дійсно виникає ефект Пельтьє.

Результати моделювання показали, що тепло Пельтьє поглинається при проходженні струму з твердої фази в рідку і навпаки, виділяється при проходженні струму з рідкої фази в тверду.

Крім того, було встановлено, що змінюючи величину різниці потенціалів прикладеної до країв вирощуваного злитка можливо впливати на форму фронту кристалізації (ФК), який як відомо, має великий вплив на стійкість зростання монокристала і його однорідність.

При заданій конфігурації установки, без врахування електричного струму, плоский ФК досягався лише при температурах 900-910К. Як видно з рис.5, при проходженні електричного струму через розплавлену зону форма фронту кристалізації змінюється, що дає можливість оптимізувати процес вирощування.

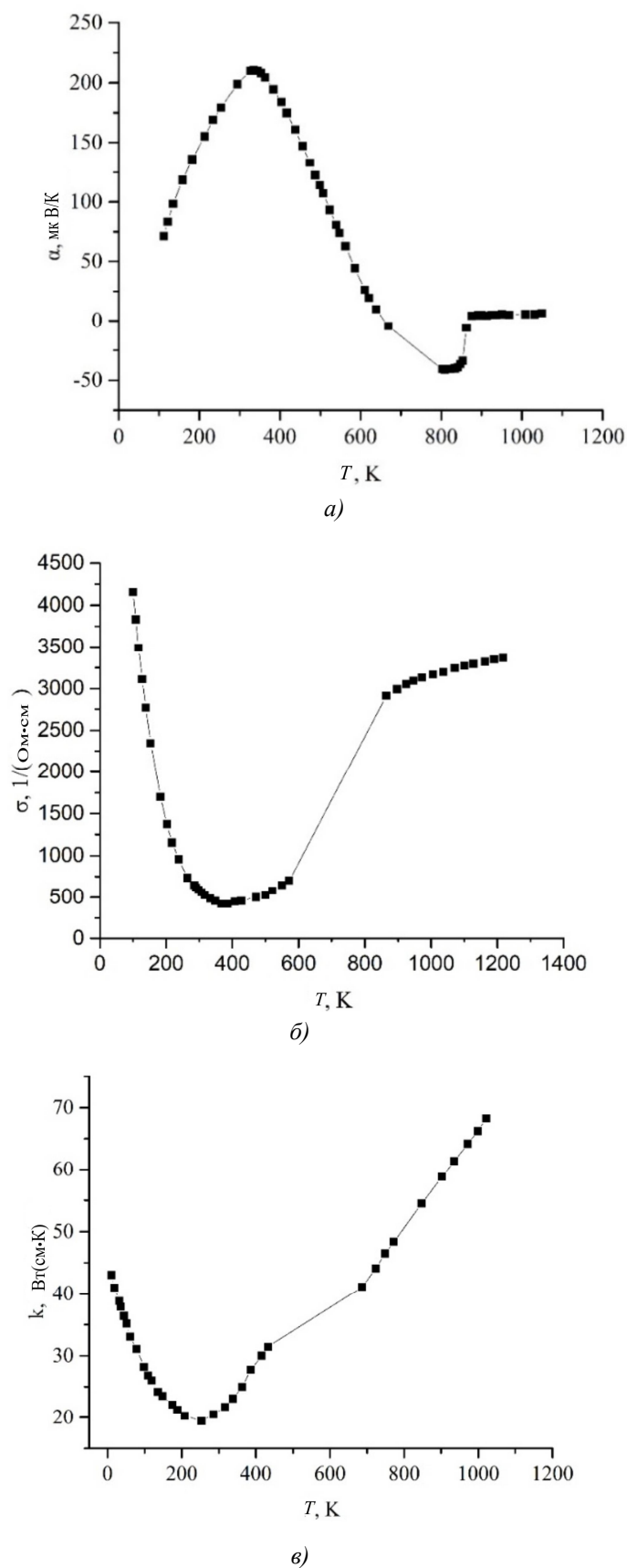


Рис. 3. Залежність коефіцієнтів термоЕРС α (а), електропровідності σ (б) та теплопровідності κ (в) телуриду вісмуту від температури.

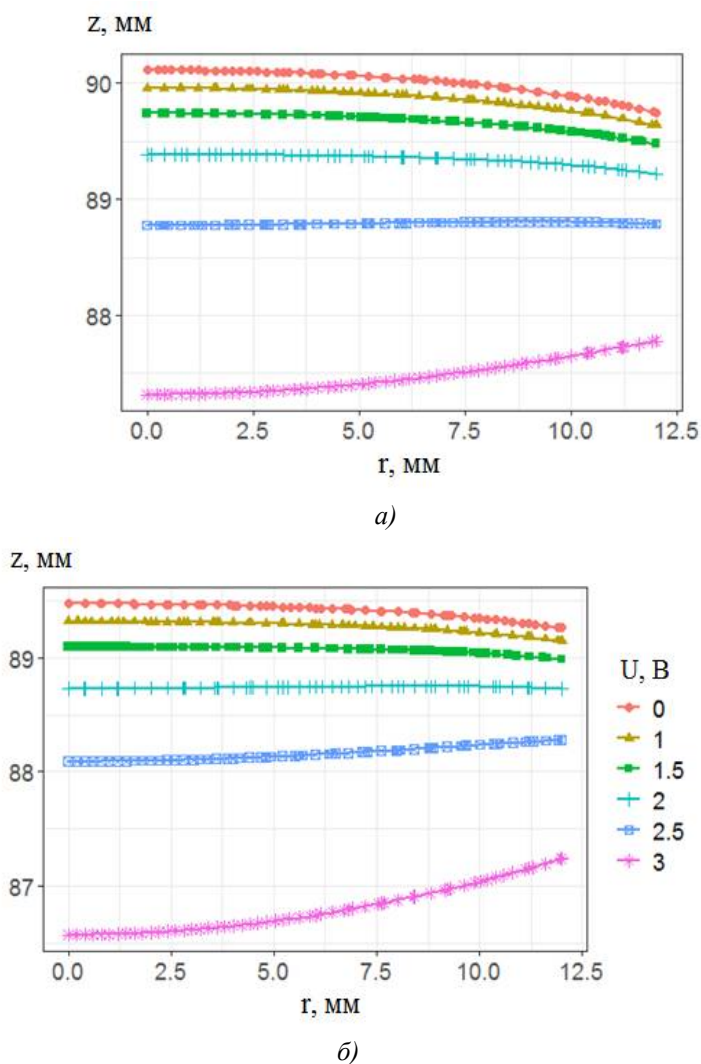


Рис. 4. Залежність форми фронту кристалізації від величини прикладеної різниці потенціалів при температурі нагрівника $T = 880K$ (а) та $T = 890K$ (б).

Авторами [10] було проведено ряд експериментів по впливу електричного струму на властивості матеріалів на основі $Bi_2(Te, Se)_3$ легованих Hg_2Cl_2 та Cd_2Br_2 вирощених методом напрямленої кристалізації. Було зазначено можливість досягнення збільшення добротності вирощених матеріалів на 9% за рахунок вирощування ТЕМ з оптимізованим розподілом густини носіїв струму вздовж злитка, що досягалося програмованою зміною величини та напрямку струму, який протікав через фронт кристалізації під час вирощування.

Висновки

1. Розроблено комп'ютерний метод визначення теплових умов вирощування монокристалів на основі Bi_2Te_3 методом напрямленої кристалізації при пропусканні через зразок електричного струму.
2. Приклад використання методу підтверджує вплив ефекту Пельтьє на умови росту монокристалів і можливість керування розподілом температур в злитку під час вирощування.

Автор вважає своїм приємним обов'язком висловити подяку акад. Л.І. Анатичуку за запропоновану тему, постановку задачі та корисне конструктивне обговорення отриманих результатів.

Література

1. Пфан У.Г. Зонная плавка // Под ред. В.Н.Вигдоровича. М.: Мир. – 1970. – 336с.
2. 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.
3. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства/ Анатичук Л.И. // – К.: Наукова думка – 1979. – 768 с.
4. Вильке К.Т. Методы выращивания кристаллов / Вильке К.Т. // Л.: Недра – 1977. – 329с.
5. Гольцман Б.М. Кристаллизация в электрическом поле термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута. / Гольцман Б.М., Ляшенко В.И., Стрекопытова Н.И. //Термоэлектрические источники тока: материалы, конструкция, применение. Тезисы докладов всесоюзного совещания. – Ашхабад. – 1986.
6. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOL AB. – 2010. – 804р.
7. Ши Д. Численные методы в задачах теплообмена/ Ши Д.// М.:Мир. – 1988. – 543 с.
8. 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.
9. Ivanova L. D. Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 single crystals in the range 100–700 K / Ivanova L. D., Granatkina Yu.V.//Inorganic Materials. – 2000. – Vol. 36, Issue 7. – P. 672–677.
10. 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.

Надійшла до редакції 19.10.2018

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

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

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

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ Bi_2Te_3 ПРИ НАЛИЧИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

В статье представлен подход к построению компьютерной модели процесса выращивания термоэлектрических материалов методом вертикальной зонной плавки с использованием

эффекта Пельтье, который возникает на границе раздела твердой и жидкой фаз выращиваемого материала при пропускании через слиток электрического тока. Приведены результаты визуализации численного решения модели. Библ. 8, Рис. 4.

Ключевые слова: моделирование, вертикальная зонная плавка, термоэлектрический материал, выращивание при наличии электрического тока.

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: *anatych@gmail.com*

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

COMPUTER SIMULATION OF Bi_2Te_3 CRYSTALLIZATION PROCESS IN THE PRESENCE OF ELECTRICAL CURRENT

This paper presents an approach to constructing a computer model of the process of growing thermoelectric materials by the method of vertical zone melting taking into account the Peltiereffect which occurs at the interface between the solid and liquid phases of material being grown when passing electrical current through the ingot. The results of visualization of numerical model solution are presented. Bibl. 10, Fig. 4.

Keywords: simulation, vertical zone melting, thermoelectric material, growing in electrical field

References

1. PfanU.G. (1970). *Zonnaiaplavka [Zonemelting]*. V.N.Vigdorovich (Ed.). Moscow: Mir [in Russian].
2. 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].
3. Anatychuk L.I. (1979). *Termoelementy i termoelektricheskiye ustroystva [Thermoelements and thermoelectric devices]*. Kyiv: NaukovaDumka [in Russian].
4. VilkeK.T. (1977). *Metody vyrashchivaniia kristallov [Methods of crystal growth]*. Leningrad: Nedra [in Russian].
5. Goltsman B.M., Liaschenok V.I., Strekopytova N.I. (1986). *Kristallizatsiia v elektricheskom pole termoelektricheskikh materialov na osnove telluride vismuta [Crysallization in the electrical field of thermoelectric materials based on bismuth telluride]*. *Termoelektricheskiye istochniki toka: materialy, konstruktsiia, primeniie. Tezisy dokladov v sesoiuznogo soveshchaniia– Thermoelectric current sources: materials, construction, application. Abstracts of All-Union conference reports*. Ashgabad [in Russian].
6. *COMSOL Multiphysics User's Guide (2010)*. COMSOL AB.
7. ShiD. (1988). *Chislennyemetody v zadachakteploobmena [Numerical methods in heat exchange problems]*. Moscow: Mir [in Russian].

8. 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.
9. Ivanova L. D., Granatkina Yu. V. (2000). Thermoelectric properties of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 single crystals in the range 100–700 K. *Inorganic Materials*, 36, 7.
10. 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* (St.Petersburg, Russia, June 27-30, 1995) (pp.112-114).

Submitted 19.10.2018