

УДК 537.32

Лисько В.В., канд. фіз.-мат. наук ^{1,2}

Ніцович О.В., канд. фіз.-мат. наук ¹



Лисько В.В.

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

e-mail: anatysh@gmail.com



Ніцович О.В.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ВИГОТОВЛЕННЯ ПЛОСКИХ ЗЛИТКІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ Bi_2Te_3 МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЇ ЗОННОЇ ПЛАВКИ

Представлено результати розробки комп'ютерної моделі для оптимізації процесу виготовлення плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки. Створена модель дозволяє досліджувати залежності форми фронту кристалізації від різних технологічних параметрів – геометричних розмірів нагрівника та холодильників, їх температур, швидкості руху тощо. Це дає можливість проводити багатофакторну оптимізацію технологічних режимів та конструкції обладнання, суттєво знизивши матеріальні витрати і час, що необхідні для проведення аналогічних експериментальних досліджень. Бібл. 19, рис. 3.

Ключові слова: моделювання, вертикальна зонна плавка, термоелектричний матеріал, телурид вісмуту.

Вступ

Практичне використання термоелектрики на сьогодні реалізується в трьох основних напрямках – приладах охолодження, термоелектричних генераторах та вимірювальній техніці. Для всіх цих напрямів основними термоелектричними матеріалами, що використовуються, є сплави на основі Bi_2Te_3 , оскільки саме тверді розчини на основі телуриду вісмуту мають найкращі термоелектричні властивості в інтервалі температур 200 – 600°K [1 – 6]. Вдосконаленню методів отримання таких матеріалів приділяється багато уваги [7 – 14].

Одним із найпоширеніших промислових методів вирощування полікристалічних термоелектричних матеріалів на основі $Bi-Te$ є метод вертикальної зонної плавки. На якість отриманого матеріалу впливають різні фактори, наприклад: коефіцієнт розподілу домішки; довжина розплавленої зони; швидкість руху зони; ступінь перемішування розплавленої зони; температура нагрівача тощо. Лише підбором оптимальних режимів вирощування можна отримати структурно однорідний кристал. Великий вплив на якість отриманого термоелектричного матеріалу має кривизна фронту кристалізації, яка є основною технологічною характеристикою росту. Форма фронту кристалізації може бути опуклою в рідку фазу, плоскою або увігнутою в тверду фазу. Найбільш сприятливим для вирощування монокристалів з низькою щільністю дефектів є плоский фронт кристалізації. Форму фронту кристалізації визначають величини радіального і осьового градієнтів температури в злитку при вирощуванні.

Комп'ютерне моделювання процесу вирощування термоелектричних матеріалів дозволяє досліджувати залежності форми фронту кристалізації від різноманітних технологічних параметрів, при цьому суттєво знизивши матеріальні витрати і час досліджень, необхідні для забезпечення вирощування кристалів необхідної якості.

У роботах [15, 16] наведено результати комп'ютерного моделювання процесу вертикальної зонної плавки 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 [17] розглянуто можливість вирощування монокристалів термоелектричних матеріалів методом вертикальної зонної плавки при наявності електричного струму, що проходить через злиток.

Цікавою можливістю покращення структури матеріалу та зменшення технологічного браку при розрізанні злитків на термоелементи є виготовлення злитків у вигляді плоских стрижнів. Створення технології виготовлення таких злитків вимагає проведення багатопараметричної оптимізації керованих параметрів процесу вирощування.

Тому метою цієї роботи є створення комп'ютерної моделі процесу виготовлення плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки.

1. Фізична модель процесу вертикальної зонної плавки

Фізичну модель вирощування плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки наведено на рис. 1.

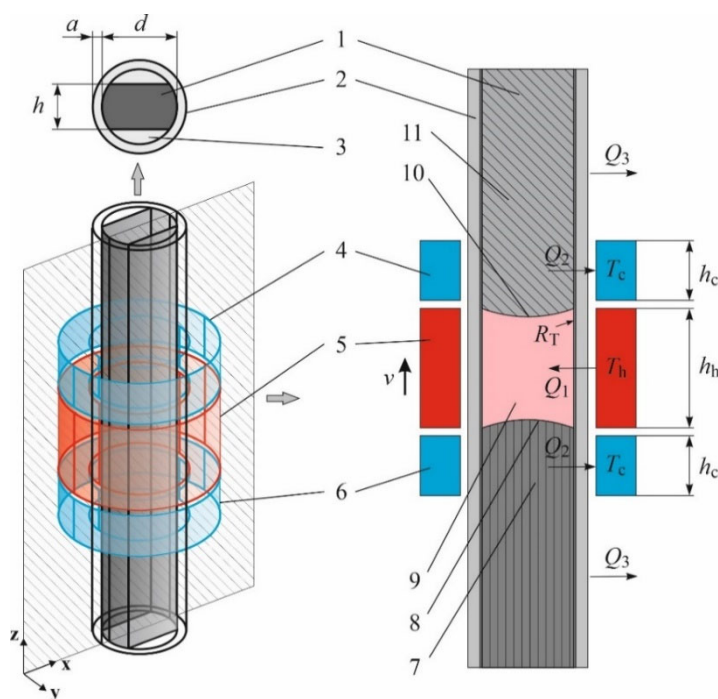


Рис. 1. Фізична модель вирощування термоелектричних матеріалів методом вертикальної зонної плавки: 1 – термоелектричний матеріал; 2 – контейнер; 3 – кварцові вставки; 4, 6 – охолоджувачі; 5 – нагрівник; 7 – матеріал в твердій фазі (структурно орієнтований кристал); 8 – фронт кристалізації; 9 – зона розплаву; 10 – фронт розплаву 11 – матеріал в твердій фазі (полікристал).

На рисунку зображено фрагмент злитка, що включає полікристалічний матеріал 11, розплавлену зону 9 та монокристал 7. Злиток поміщено в контейнер 2. За допомогою нагрівника

5 та системи охолоджувачів 4 та 6, формується розплавлена зона 9, яка, переміщуючись разом із нагрівником вздовж злитку, забезпечує плавлення полікристалу та кристалізацію розплаву нижче границі 8, яку називають фронтом кристалізації.

На рис. 1: T_h – температура нагрівника; T_c – температура охолоджувачів; Q_1 – тепловий потік, що передається від нагрівника до контейнера; Q_2 – тепловий потік, що передається від контейнера до охолоджувачів; Q_3 – тепловий потік, що передається від контейнера у оточуюче середовище; R_T – контактний тепловий опір між стінками контейнера та термоелектричним матеріалом; v – швидкість руху теплового вузла; d – діаметр злитку; a – товщина стінки контейнеру. Для покращення структури матеріалу запропоновано додати у контейнер спеціальні кварцові вставки, що формуватимуть плоский стрижень термоелектричного матеріалу товщиною h .

2. Математична та комп'ютерна моделі процесу вертикальної зонної плавки

Для комп'ютерного моделювання процесу вирощування термоелектричного матеріалу Bi_2Te_3 використовувався пакет прикладних програм COMSOL Multiphysics [18], що дозволяє моделювати практично всі фізичні процеси, які описуються алгебраїчними та диференціальними рівняннями в часткових похідних. Для цього достатнім є використання уже готових модулів відповідного фізичного явища. У разі необхідності дослідник може змінити вбудоване у модуль COMSOL рівняння, або задати своє. Чисельний розрахунок проводиться методом кінцевих елементів [19].

Моделювання руху нагрівника та охолоджувачів в системі COMSOL Multiphysics здійснювалося шляхом використання модуля Moving Mesh (Рухомі сітка), який дозволяє змінювати сітку під час розрахунків нестационарних процесів.

Розподіл температури в досліджуваному зразку знаходився із вирішення диференціального рівняння теплопровідності, доповненого залежностями фізичних властивостей досліджуваного матеріалу, як функції від фазового стану в даній точці при заданій температурі:

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

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

$$\rho = \theta \rho_{phase1} + (1 - \theta) \rho_{phase2}, \quad (3)$$

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

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

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

де ρ – густина, C_p – теплоємність матеріалу, κ – теплопровідність, u – швидкість руху середовища, яка в досліджуваній задачі рівна нулю, T – температура, θ – співвідношення фаз при даній температурі, α_m – масове відношення між фазами, L – прихована теплота фазового переходу, Q – зовнішній тепловий потік. Індекси $phase1$ та $phase2$ вказують до якої фази відносяться властивості, тверда фаза чи рідка, відповідно.

Для врахування передачі тепла через випромінювання до фізичного інтерфейсу Heat Transfer in Solids (Теплопередача в твердих тілах) в системі COMSOL Multiphysics додається

гранична умова Surface-to-Surface Radiation (Випромінювання між поверхнями), вибираючи зовнішні границі контейнера та теплового вузла:

$$-n(-\kappa \nabla T) = \varepsilon \sigma_b (T_{ext}^4 - T^4), \quad (7)$$

де T_{ext} – температура стінки теплового вузла; T – температура стінки контейнера, n – вектор напрямлений по нормалі до поверхні циліндра (контейнера); $\varepsilon = \left(\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1\right)^{-1}$ – приведений коефіцієнт випромінювання системи, ε_1 – коефіцієнт випромінювання теплового вузла, ε_2 – коефіцієнт випромінювання контейнера; σ_b – стала Стефана-Больцмана.

Конвекція та перенесення маси розплавленого Bi_2Te_3 не враховуються.

Для проведення розрахунків у створеній комп'ютерній моделі задаються геометричні розміри елементів системи, початкові температури нагрівника та охолоджувачів, температури ліквідусу та солідусу термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 , а також температурні залежності властивостей вирощуваного матеріалу.

3. Результати комп'ютерного моделювання

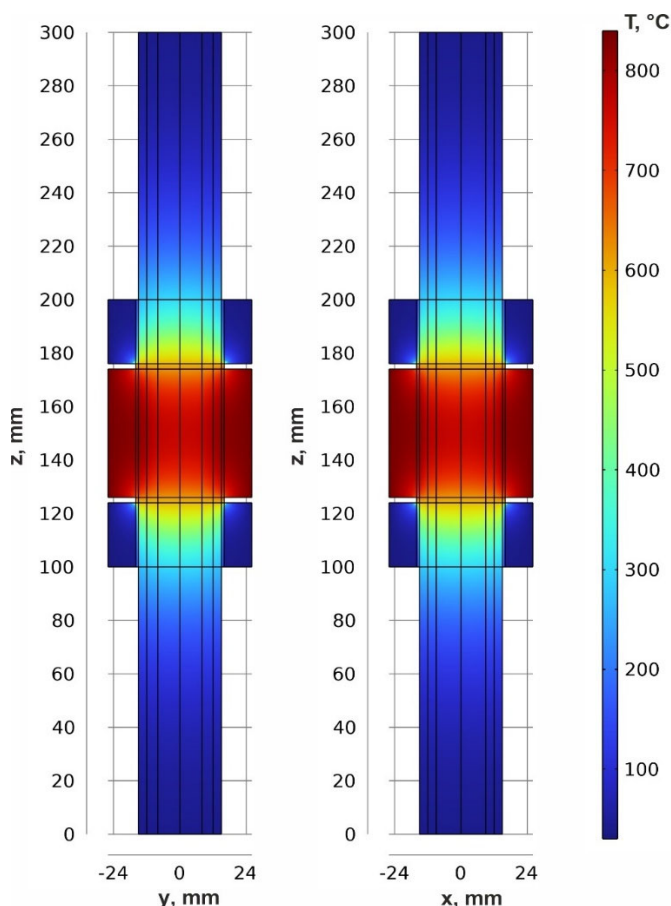


Рис. 2. Типовий розподіл температури в установці вирощування термоелектричних матеріалів методом вертикальної зонної плавки ($h = 16$ мм; $d = 24$ мм; $a = 3$ мм; $h_h = 2d$; $h_c = 1d$; $T_h = 840$ °C; $T_c = 30$ °C; $v = 0.5$ см/год).

Приклад розподілу температури у перерізах YZ ($x = 0$) та XZ ($y = 0$) для заданих умов вирощування та геометричних розмірів ($h = 16$ мм; $d = 24$ мм; $a = 3$ мм; $h_h = 2d$; $h_c = 1d$; $T_h = 840$ °C; $T_c = 30$ °C; $v = 0.5$ см/год) наведено на рис. 2, приклад форми фронту кристалізації у цих перерізах при різних температурах нагрівника ($h = 16$ мм; $d = 24$ мм; $a = 3$ мм; $h_h = 2d$; $h_c = 1d$; $T_c = 30$ °C; $v = 0.5$ см/год) – на рис. 3.

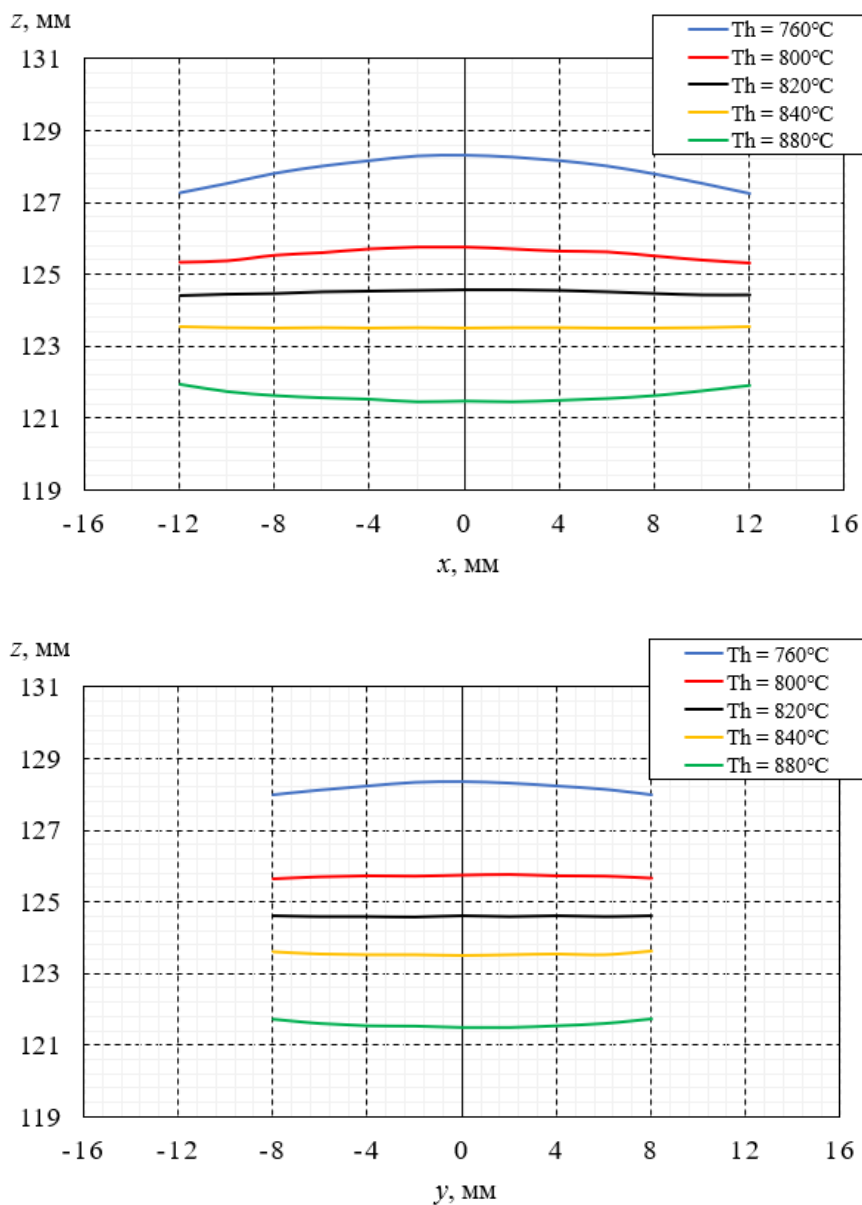


Рис. 3. Форма фронту кристалізації у перерізах XZ ($y = 0$) та YZ ($x = 0$) для різних температур нагрівника T_h ($h = 16$ мм; $d = 24$ мм; $a = 3$ мм; $h_h = 2d$; $h_c = 1d$; $T_c = 30$ °C; $v = 0.5$ см/год).

Створена комп'ютерна модель дозволяє визначити оптимальні геометрію контейнера, розміри нагрівача і холодильників, їх температури, швидкість руху теплового вузла та інші технологічні параметри та відпрацювати таким чином технологію вирощування плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 без суттєвих витрат на виготовлення великої кількості деталей різної геометрії та експериментальні дослідження.

Висновки

1. Розроблено комп'ютерну модель для оптимізації процесу виготовлення плоских злитків термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 методом вертикальної зонної плавки.
2. Створена комп'ютерна модель дозволяє досліджувати залежності форми фронту кристалізації від різних технологічних параметрів (геометричних розмірів нагрівника та холодильників, їх температур, швидкості руху тощо) і проводити таким чином багатофакторну оптимізацію технологічних режимів та конструкції обладнання, суттєво знизивши матеріальні витрати і час, що необхідні для проведення аналогічних експериментальних досліджень.

Література

1. Cao T., Shi X.L., Li M., Hu B., Chen W., Liu W.Di, W. Lyu, 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>.
2. Goldsmid H.J. (2014). Bismuth telluride and its alloys as materials for thermoelectric generation. *Materials*, 7, 2577-2592. <https://doi.org/10.3390/ma7042577>.
3. Kuo Chia-Hung, Hwang Chii-Shyang, Jeng Ming-Shan, Su Wei-Sheng, Chou Ya-Wen, Ku Jie-Ren (2010). Thermoelectric transport properties of bismuth telluride bulk materials fabricated by ball milling and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 496 (1 – 2), 687 – 690. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.171>.
4. Anatychuk L.I., Hwang Jenn-Dong, Lysko V.V., Prybyla A.V. (2013). Thermoelectric heat recuperators for cement kilns. *J. Thermoelectricity*, 5, 36 – 42.
5. Anatychuk L.I., Lysko V.V., Kravtsov S.O. (2019). Design of thermoelectric generator for transport high-power starting preheater. *J. Thermoelectricity*, 5, 17 – 36.
6. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2021). Computer design of a thermoelectric generator for heat and electricity supply to heavy-duty vehicles. *J. Thermoelectricity*, 2, 79 – 88.
7. Tritt T. (2000). *Recent trends in thermoelectric materials research, Part Two* (Semiconductors and semimetals, Vol. 70). Academic Press, 2000. 320 p. ISBN-13: 978-0127521794.
8. Zhai R.S., Zhu T.J. (2022). Improved thermoelectric properties of zone-melted *p*-type bismuth-telluride-based alloys for power generation. *Rare Met.* 41, 1490 – 1495. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01901-2>.
9. Saberi Y., Sajjadi S.A. (2022). A comprehensive review on the effects of doping process on the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 904, Article 163918. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163918>.
10. Saleemi M., Toprak M.S., Li S., Johnsson M., Muhammed M. (2012). Synthesis, processing, and thermoelectric properties of bulk nanostructured bismuth telluride (Bi_2Te_3). *J. Mater. Chem.* 2, 725 – 730. <https://doi.org/10.1039/C1JM13880D>.
11. Lysko V.V., Tudoroi P.F. (2019). Computer simulation of extrusion process of Bi_2Te_3 based tape thermoelectric materials. *J. Thermoelectricity*, 2, 58 – 65.
12. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2020). *Thermoelectricity: Vol. 5. Metrology of thermoelectric materials*. Chernivtsi: Bukrek ISBN 978-617-7770-40-3.
13. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 43 (10), 3863–3869. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3300-5>.
14. Anatychuk L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. (2012). Methods and equipment for quality control of

- thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 41 (6), 1680 – 1685. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-1973-1>.
15. 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.
 16. 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.
 17. Nitsovich O.V. (2018). Computer simulation of Bi_2Te_3 crystallization process in the presence of electrical current. *J. Thermoelectricity*, 5, 12 – 21.
 18. COMSOL Multiphysics, v. 6.0. www.comsol.com. COMSOL AB, Stockholm, Sweden. 2021.
 19. Reddy J.N. (2006). *An introduction to the finite element method* (Third ed.). McGraw-Hill. ISBN 9780071267618.

Надійшла до редакції: 14.06.2023.

Lysko V.V., *Cand. Sc (Phys & Math)*^{1,2}

Nitsovich O.V., *Cand.Sc. (Phys-Math)*¹

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

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskyi str.,
Chernivtsi, 58000, Ukraine
e-mail: anatyck@gmail.com

COMPUTER SIMULATION OF THE PROCESS OF MANUFACTURING FLAT INGOTS OF THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON Bi_2Te_3 BY VERTICAL ZONE MELTING METHOD

The results of the development of a computer model for optimizing the process of manufacturing flat ingots of thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 using the vertical zone melting method are presented. The created model allows one to study the dependence of the crystallization front shape on various technological parameters – the geometric dimensions of the heater and coolers, their temperatures, speed of movement, etc. This makes it possible to carry out multifactorial optimization of technological modes and equipment design, significantly reducing the material costs and time required for conducting similar experimental studies. Bibl. 19, Figs. 3.

Key words: simulation, vertical zone melting, thermoelectric material, bismuth telluride.

References

1. Cao T., Shi X.L., Li M., Hu B., Chen W., Liu W.D., W. Lyu, MacLeod J., Chen Z.G. (2023). Advances in bismuth-telluride-based thermoelectric devices: progress and challenges. *EScience*, 3 (3), Article 100122. <https://doi.org/10.1016/j.esci.2023.100122>.
2. Goldsmid H.J. (2014). Bismuth telluride and its alloys as materials for thermoelectric generation. *Materials*, 7, 2577-2592. <https://doi.org/10.3390/ma7042577>.
3. Kuo Chia-Hung, Hwang Chii-Shyang, Jeng Ming-Shan, Su Wei-Sheng, Chou Ya-Wen, Ku Jie-Ren (2010). Thermoelectric transport properties of bismuth telluride bulk materials fabricated by ball

- milling and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 496 (1 – 2), 687 – 690. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.02.171>.
4. Anatychuk L.I., Hwang Jenn-Dong, Lysko V.V., Prybyla A.V. (2013). Thermoelectric heat recuperators for cement kilns. *J. Thermoelectricity*, 5, 36 – 42.
 5. Anatychuk L.I., Lysko V.V., Kravtsov S.O. (2019). Design of thermoelectric generator for transport high-power starting preheater. *J. Thermoelectricity*, 5, 17 – 36.
 6. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2021). Computer design of a thermoelectric generator for heat and electricity supply to heavy-duty vehicles. *J. Thermoelectricity*, 2, 79 – 88.
 7. Tritt T. (2000). *Recent trends in thermoelectric materials research, Part Two* (Semiconductors and semimetals, Vol. 70). Academic Press, 2000. 320 p. ISBN-13: 978-0127521794.
 8. Zhai R.S., Zhu T.J. (2022). Improved thermoelectric properties of zone-melted *p*-type bismuth-telluride-based alloys for power generation. *Rare Met.* 41, 1490 – 1495. <https://doi.org/10.1007/s12598-021-01901-2>.
 9. Saberi Y., Sajjadi S.A. (2022). A comprehensive review on the effects of doping process on the thermoelectric properties of Bi_2Te_3 based alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 904, Article 163918. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163918>.
 10. Saleemi M., Toprak M.S., Li S., Johnsson M., Muhammed M. (2012). Synthesis, processing, and thermoelectric properties of bulk nanostructured bismuth telluride (Bi_2Te_3). *J. Mater. Chem.* 2, 725 – 730. <https://doi.org/10.1039/C1JM13880D>.
 11. Lysko V.V., Tudoroi P.F. (2019). Computer simulation of extrusion process of Bi_2Te_3 based tape thermoelectric materials. *J. Thermoelectricity*, 2, 58 – 65.
 12. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2020). *Thermoelectricity: Vol. 5. Metrology of thermoelectric materials*. Chernivtsi: Bukrek ISBN 978-617-7770-40-3.
 13. Anatychuk L.I., Lysko V.V. (2014). On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 43 (10), 3863–3869. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-3300-5>.
 14. Anatychuk L.I., Havrylyuk N.V., Lysko V.V. (2012). Methods and equipment for quality control of thermoelectric materials. *Journal of Electronic Materials*, 41(6), 1680 – 1685. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-1973-1>.
 15. 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.
 16. 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.
 17. Nitsovich O.V. (2018). Computer simulation of Bi_2Te_3 crystallization process in the presence of electrical current. *J. Thermoelectricity*, 5, 12 – 21.
 18. COMSOL Multiphysics, v. 6.0. www.comsol.com. COMSOL AB, Stockholm, Sweden. 2021.
 19. Reddy J.N. (2006). *An introduction to the finite element method* (Third ed.). McGraw-Hill. ISBN 9780071267618.

Submitted: 14.06.2023.