
**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РОСТА
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ Bi_2Te_3
МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ
ЗОННОЙ ПЛАВКИ**



Струтинская Л.Т.



Жихаревич В.В.

*Струтинская Л.Т., Жихаревич В.В.
(Институт термоэлектричества, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина)*

-
- В статье приведены результаты компьютерного моделирования процесса роста термоэлектрического материала методом вертикальной зонной плавки с использованием теории асинхронных клеточных автоматов. На основе построенных моделей теплофизических процессов в жидкой и твердой фазах определены оптимальные кинетические, термические и количественные условия роста для многокомпонентных термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 .

Введение

В связи с интенсивным развитием технологий выращивания монокристаллов из расплава повысился интерес к моделированию физических явлений, лежащих в основе ростовых процессов. Важнейшей технологической задачей является получение однородных монокристаллов с совершенной структурой и заданными электрофизическими свойствами. Поэтому актуальными являются процессы моделирования, позволяющие оптимизировать выбор технологических параметров при существенном сокращении материальных затрат.

Полупроводниковые твердые растворы $Bi_2Te_3-Bi_2Se_3$ и $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$ широко используются для создания термоэлектрических преобразователей энергии, работающих в области температур 250 – 600 К. При получении термоэлектрических материалов (ТЭМ) на основе Bi_2Te_3 методом вертикальной зонной плавки (ВЗП) на устойчивость роста монокристалла и однородность материала большое влияние оказывают радиальный и осевой градиенты температур, а также кривизна фронта кристаллизации, которая является основной технологической характеристикой. Большое значение при этом приобретают результаты математического и лабораторного моделирования, использование которых позволяют отслеживать детальные картины протекающих физических процессов в широком диапазоне заданных технологических параметров, и получать при этом достаточно точные количественные результаты. Это делает возможным использование компьютерного моделирования для поиска оптимальных технологических процессов и инженерных решений.

Традиционно применяемый аппарат дифференциальных уравнений не всегда эффективен и требует больших расходов времени и мощностей. В последние десятилетия все большее распространение получило моделирование с применением клеточных автоматов (КА).

Теория КА основана на моделировании сложных систем, состоящих из простых подсистем, результатом коллективного функционирования которых является сложное поведение всей системы в целом. Модели КА сводят макроскопические явления к точно определенным микроскопическим процессам. Такой подход учитывает реальную физику процесса, позволяя задавать сложные граничные условия, рассматривать сложные фазовые переходы с промежуточными соединениями, выдвигать различные гипотезы относительно формирования фаз и распределения полей концентраций и температур, которые являются невозможным в

случае с дифференциальными уравнениями [1]. В то же время употребление КА позволяет исследовать сложное поведение без использования громоздкого математического описания.

Применение КА-моделей для компьютерного моделирования пространственной динамики в химии и физике привлекательно по следующим причинам [2]:

- КА моделирует дискретные изменения, происходящие в дискретном пространстве и времени, что позволяет непосредственно отображать в модели перемещение и трансформации реальных частей или агентов;

- на функции переходов КА не налагаются никакие ограничения: они могут быть нелинейными, разрывными и вероятностными, что позволяет моделировать такие процессы, как фазовые переходы и химические превращения, а также учитывать условия, при которых допустимы изменения того или другого состояния;

- КА допускают моделирование не синхронизированных процессов (асинхронные КА), отвечающее естественному ходу событий во всех реальных явлениях, в которых не введена искусственно синхронизация;

- КА моделируют объекты, которые в работах [3, 4] называются сложными системами (complex systems), поскольку имеют очень простые математические представления, но моделируют сложные пространственно-временные процессы.

Целью данной работы является разработка физической и компьютерной моделей процесса роста монокристаллов многокомпонентного термоэлектрического материала на основе Bi_2Te_3 методом ВЗП с использованием теории асинхронных клеточных автоматов и определение оптимальных кинетических, термических и количественных условий роста ТЭМ.

1. Описание клеточно-автоматных алгоритмов

Программа моделирования процесса роста термоэлектрического материала методом ВЗП базируется на клеточно-автоматных алгоритмах моделирования теплопереноса, диффузии и фазовых переходов. Обоснование адекватности применения клеточных автоматов для моделирования таких процессов приведено в работах [5 – 7]. Переход от физического представления какого-нибудь явления к его клеточно-автоматной модели и обратно, выполняется путем сопоставления физических характеристик со средним количеством частиц, приходящимся на определенное количество клеток [6].

В программе реализован метод непрерывных асинхронных клеточных автоматов. Основное отличие данного метода от других методов КА-моделирования заключается в особенностях организации правил локальных взаимодействий. Вычисление состояния двух взаимодействующих КА в каждый следующий момент времени в случае непрерывных клеточных автоматов напоминает процесс численного решения дифференциальных уравнений явными методами. В связи с этим некоторые явные схемы конечно-разностного представления дифференциальных уравнений иногда называют непрерывными КА.

Рассмотрим метод непрерывных асинхронных клеточных автоматов, который используется в данной программе. Структура КА на двумерном поле клеток изображена на рис. 1 [8]. КА является совокупностью некоторых характеристик, принимающих в общем случае непрерывные действительные значения.

Если обозначить через c_j^i величину j -й характеристики i -го КА, то конкретная характеристика j может иметь определенный физический смысл, например, концентрация некоторого вещества, напряженность поля и т.п. В связи с этим очевидно, что общее количество характеристик N непосредственно связано со сложностью моделируемых систем,

т.е. N – количество параметров микрообъектов, которые необходимо учесть при моделировании системы.

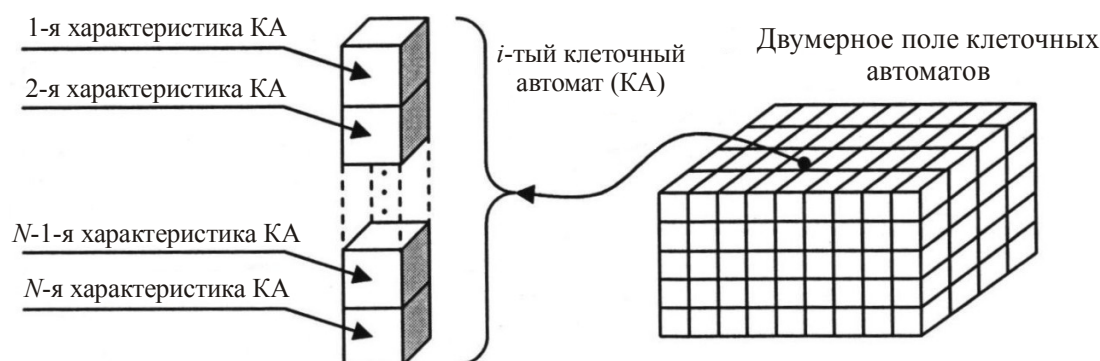


Рис. 1. Структура клеточного автомата на двумерном поле.

Процесс моделирования в нашем случае происходит согласно алгоритму, суть которого заключается в непрерывном повторении следующих трех шагов:

1. На клеточном поле случайным образом определяются координаты некоторой i -той клетки c^i . Все клетки на поле являются равновероятными с точки зрения их выбора.

2. Случайным образом определяются координаты соседней с c^i клетки – c^k . В нашем случае реализована 4-клеточная схема соседства.

3. Две выбранные соседние клетки взаимодействуют между собой, т.е. по величинам характеристик клеток в некоторый момент времени t (исходные данные) и правилам взаимодействия (функцией превращения) рассчитываются характеристики клеток в следующий момент времени $t + 1$ (результат). Такая схема близка к реальным физическим системам, в которых локальные микровзаимодействия, в основном, происходят асинхронно, неупорядоченно и независимо.

Правила взаимодействия представляются в виде системы итерационных функций следующего вида

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

Явный вид функций F в формуле (1) зависит от природы конкретной моделируемой системы. В общем случае необходимо стремиться записать функции взаимодействия F в виде суперпозиции элементарных актов взаимодействий, которые имеют конкретный физический смысл, например, увеличение или уменьшение какой-то характеристики, градиентное или диффузионное перемещение и т.п. При этом интенсивность разных элементарных актов взаимодействий может быть различной, что можно учесть, введя некоторые параметры – «коэффициенты активности».

2. Особенности реализации модели роста ТЭМ методом ВЗП

Физическая модель установки роста ТЭМ методом ВЗП с фрагментом слитка, включающим монокристаллический материал, расплавленную зону и поликристалл, представлена на рис. 2.

Для построения компьютерной модели заданы геометрические размеры кварцевой ампулы (L – толщина слитка; d – толщина стенки кварцевого контейнера), в которой

выращивается материал, температурные зависимости параметров (коэффициента теплопроводности $\kappa(T, t)$, теплоемкости $c(T, t)$, плотности $\rho(T, t)$, вязкости $\eta(T, t)$) монокристаллического, поликристаллического материала и расплава в виде полиномов, а также температура плавления и теплота фазового перехода. Модель позволяет в широком интервале менять геометрические и температурные параметры установки роста, характеристики материала в поли-, монокристаллическом состоянии и в расплаве (теплопроводность, теплоемкость, плотность, теплота плавления), а также скорость роста материала (скорость движения расплавленной зоны).

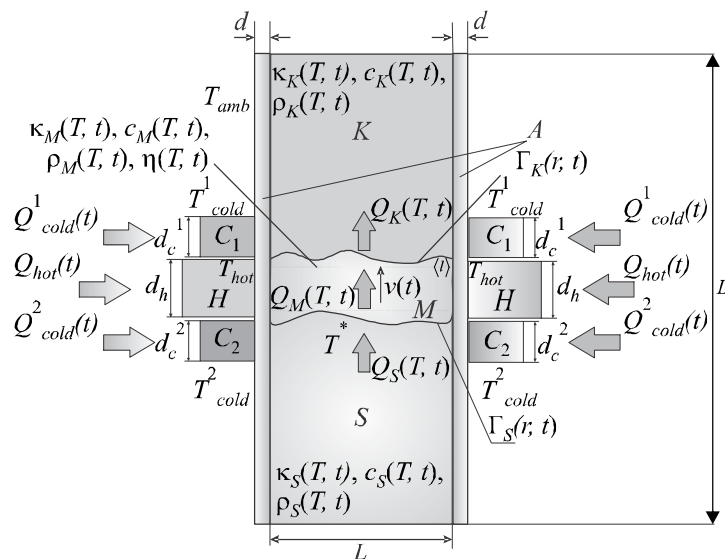


Рис. 2. Физическая модель установки роста монокристаллического термоэлектрического материала методом ВЗП:

S – материал в твердой фазе (монокристалл); M – зона расплава (жидкая фаза);
 K – материал в твердой фазе (поликристалл); Γ_K, Γ_S – соответственно граница фронта кристаллизации и фронта расплава; C_1, C_2 – холодильники;
 H – нагреватель; A – кварцевая ампула.

Процесс диффузии описывается уравнением Лапласа, которое в нестационарном режиме для двумерного случая имеет следующий вид [8]

$$D \cdot \left(\frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C(x, y, t)}{\partial y^2} \right) = C(x, y, t), \quad (2)$$

где $C(x, y, t)$ – концентрация вещества в точке с координатами x, y в момент времени t ; D – коэффициент диффузии.

Процесс теплопроводности описывается дифференциальным уравнением второго порядка [9, с. 139]

$$\alpha \cdot \left(\frac{\partial^2 T(x, y, t)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T(x, y, t)}{\partial y^2} \right) = \frac{\partial T(x, y, t)}{\partial t}, \quad \alpha = \frac{\kappa}{c\rho}, \quad (3)$$

где T – температура в точке с координатами x, y в момент времени t , α – коэффициент температуропроводности; κ – коэффициент теплопроводности, c – теплоемкость; ρ – плотность.

Компьютерная модель учитывает цилиндрично-симметричную геометрию материала, что

обуславливает введение соответствующего множителя $1 + 3.14|x - x_c|$ для представления теплоемкости и теплоты плавления при двумерном отображении системы. В модели рассматривается не весь слиток, а его фрагмент, что связано с повышением скорости и точности моделирования наиболее важного участка – фронта кристаллизации. Влияние других частей слитка несущественно для процесса кристаллизации, поэтому нерационально тратить на них значительные вычислительные ресурсы.

Поскольку результатом взаимодействия двух клеточных автоматов в нашем случае является выравнивание температуры между ними, то, зная размер клеток и рассчитав коэффициент температуропроводности, можно определить единицу времени для расчета скорости нагревателей, т.е. количество клеточно-автоматных взаимодействий, происходящих при передвижении нагревателя на одну клетку. Данный процесс можно описать блок-схемой (рис. 3).

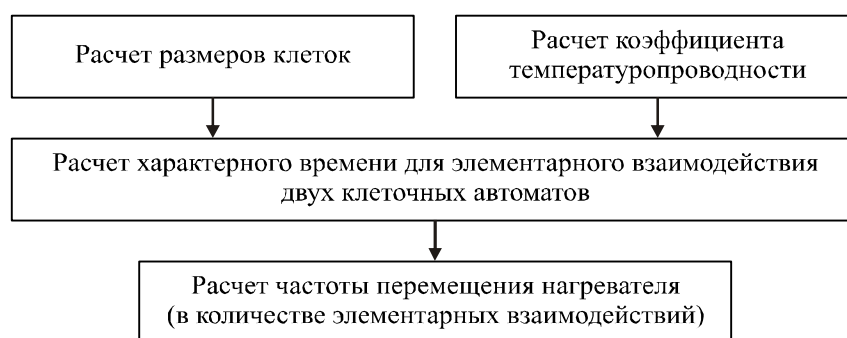


Рис. 3. Последовательность расчетов временных параметров.

Двумерное поле клеточных автоматов имеет три слоя: 1) температура клетки; 2) внутренняя энергия (учитывается при моделировании фазовых переходов); 3) индекс состояния вещества (монокристалл, поликристалл или расплав) учитывается при выборе полиномов для определения коэффициента теплопроводности, теплоемкости и плотности.

Заданы законы взаимодействия клеток между собой:

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

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

где m и p – параметры, характеризующиеся дискретизацией пространства и времени; величины в угловых скобках – средние величины для клеток ближайшего окружения (k, l).

Также заданы законы взаимодействия между клетками при фазовом переходе. Фазовый переход (i, j)-й клетки из жидкого состояния в твердое сопровождается увеличением температуры в ней самой на величину dT и уменьшением концентрации вещества в жидких клетках ближайшего окружения, то есть

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

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

где q – коэффициент, определяющий кинетическую константу скорости роста кристалла; $\Delta_{kl}^{(n)}$ – пересыщение в (k, l)-й клетке.

С целью повышения скорости расчетов вычисления разбиваются на два этапа: «грубое» приближение на КА-поле размерностью 30×60 и «точное» приближение на поле в 10 раз

большой размерности, т.е. 300×600 . Очевидно, что время расчетов тем меньше, чем меньше размерность поля, но соответственно уменьшается и точность вычислений. Таким образом, результаты расчетов температурных полей и фронта кристаллизации выводятся из анализа именно «точной» модели.

После выхода на стационарный режим «точной» модели, программа выводит на экран температурные зависимости по длине и ширине слитка, выбор соответствующего сечения задается в процентах. Есть возможность вывода графиков, показывающих форму фронта кристаллизации и нижней границы поликристалла, а также используемые температурные зависимости параметров термоэлектрического материала.

Пример интерфейса программы приведен на рис. 4.

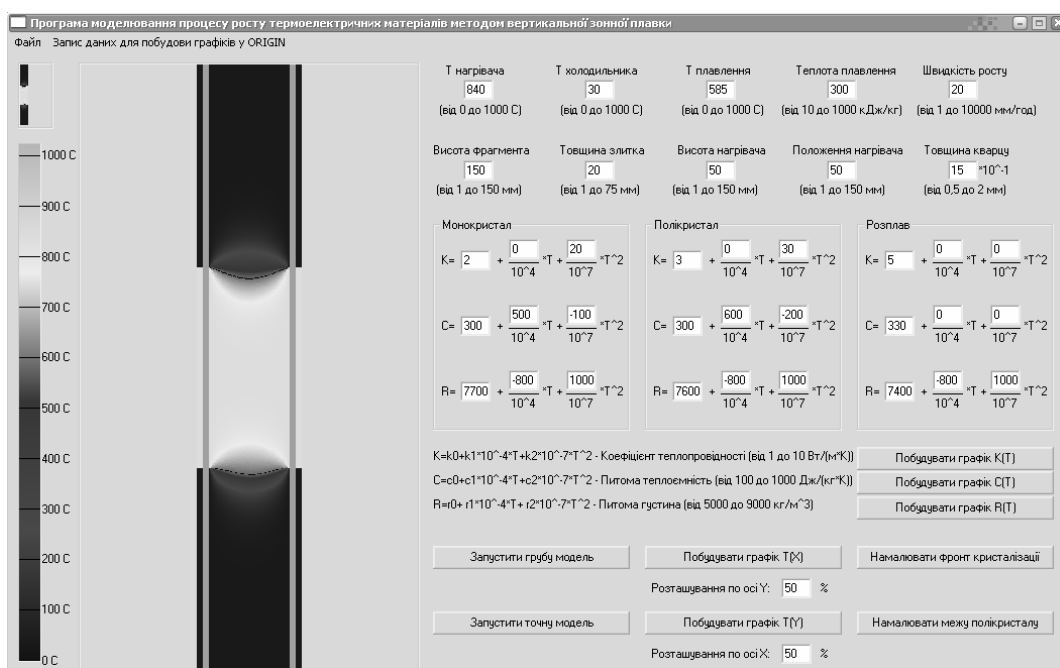


Рис. 4. Интерфейс программы моделирования процесса роста ТЭМ.

3. Результаты компьютерного моделирования

С использованием метода асинхронных клеточных автоматов построены модели процесса выращивания материала на основе Bi_2Te_3 методом ВЗП. Температура нагревателя менялась в пределах $780 - 840^\circ\text{C}$, диаметр слитка от 24 до 10 мм, ширина нагревателя от 15 до 50 мм, скорость роста – в пределах 1 – 50 мм/час.

Температурная зависимость по сечению слитка $T(x)$ (рис. 5, 6) является важной характеристикой для оценки радиальной однородности материала в процессе роста методом ВЗП. Как видно на рис. 5 и 6, с уменьшением диаметра слитка от 24 до 20 мм радиальный градиент уменьшается более чем в 3 раза. При этом, как показал анализ целого ряда построенных моделей, скорость движения зоны (скорость роста кристалла) практически не оказывает влияния на радиальный градиент температуры.

Расчеты показали, что с уменьшением скорости роста на 5 мм/ч (с 20 до 15 мм/ч) осевой градиент увеличивается в среднем на 17 – 18 К/см при всех исследованных температурах. Осевой градиент составляет от 188 до 202 К/см для скорости 15 мм/ч и температуре нагревателя от 780 до 840°C .

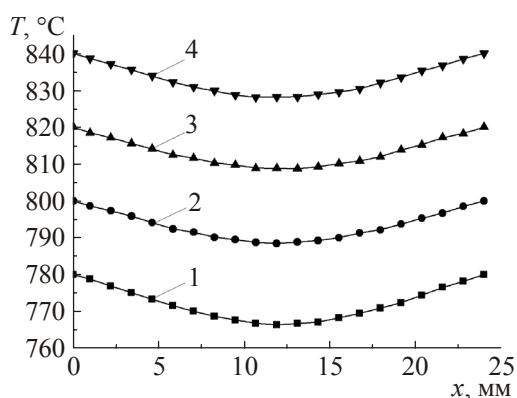


Рис. 5. Зависимость температуры по сечению слитка $T(x)$ для условий $d = 24$ мм; $v = 20$ мм/ч при температуре: 1 – 780°C; 2 – 800°C; 3 – 820°C; 4 – 840°C.

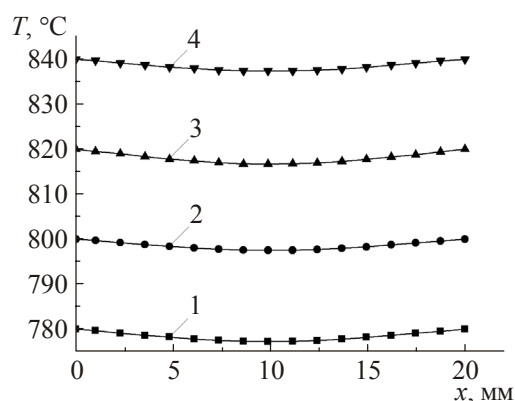


Рис. 6. Зависимость температуры по сечению слитка $T(x)$ для условий $d = 20$ мм; $v = 15$ мм/ч при температуре: 1 – 780°C; 2 – 800°C; 3 – 820°C; 4 – 840°C.

В то же время скорость роста существенно влияет на осевой градиент температур, рассчитанный по температурным зависимостям вдоль слитка (рис. 7, 8).

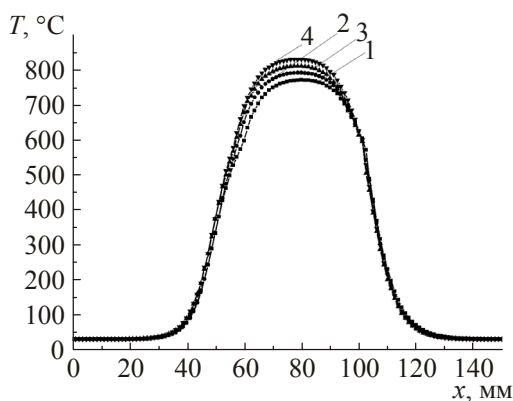


Рис. 7. Зависимость температуры вдоль слитка $T(y)$ для условий: $d = 24$ мм; $v = 20$ мм/ч при температуре: 1 – 780°C; 2 – 800°C; 3 – 820°C; 4 – 840°C.

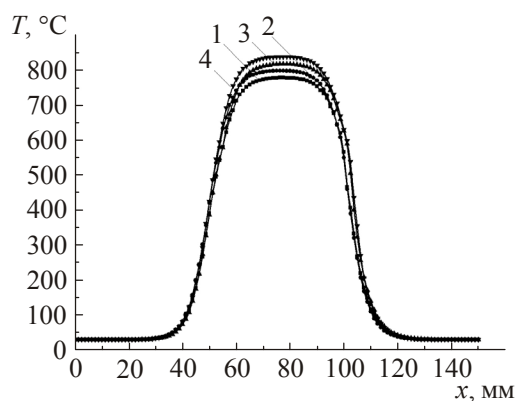


Рис. 8. Зависимость температуры вдоль слитка $T(y)$ для условий: $d = 20$ мм; $v = 15$ мм/ч при температуре: 1 – 780°C; 2 – 800°C; 3 – 820°C; 4 – 840°C.

Величины радиального и осевого градиентов температуры определяют форму фронта кристаллизации (рис. 9, 10). Она может быть выпуклой, вогнутой или, в идеальном случае, плоской.

Формированию плоского фронта кристаллизации, а следовательно концентрационной однородности в поперечном сечении слитка, способствует выбор оптимальной температуры нагревателя 800 – 820°C (см. рис. 10) и холодильника 30 °C, ширина нагревателя – 40 – 50 мм (при диаметре слитка 20 – 25 мм, т.е. $2d$), а также скорость движения зоны от 5 до 15 мм/ч, позволяющая подавить дендритный рост термоэлектрического материала. Эти результаты были подтверждены экспериментальными исследованиями.

Уменьшение ширины нагревателя (ширины расплавленной зоны) приводит к значительному росту радиального градиента: он увеличивается на порядок при ширине 30 мм и в 30 раз при ширине 20 мм по сравнению с 50 мм при прочих равных условиях (рис. 11).

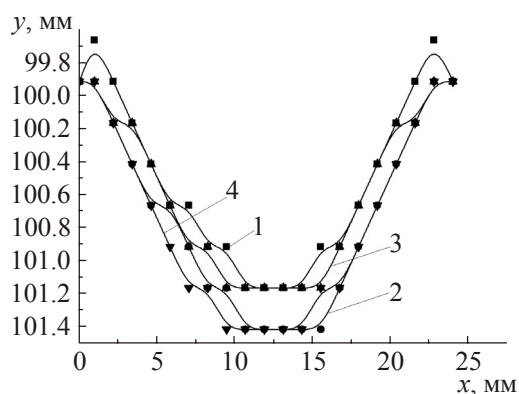


Рис. 9. Форма фронта кристаллизации для условий: $d = 24$ мм; $v = 20$ мм/ч при температуре: 1 – 780°C; 2 – 800°C; 3 – 820°C; 4 – 840°C.

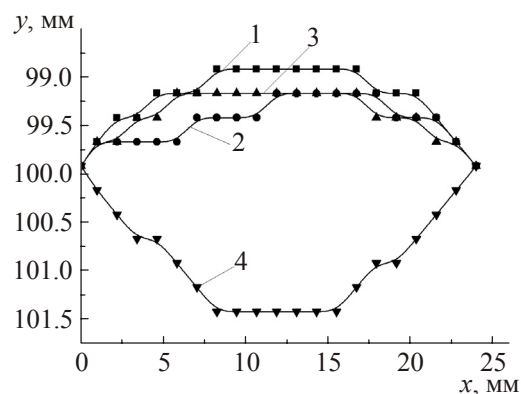


Рис. 10. Форма фронта кристаллизации для условий: $d = 24$ мм; $v = 15$ мм/ч при температуре: 1 – 780°C; 2 – 800°C; 3 – 820°C; 4 – 840°C.

Хотя уменьшение ширины нагревателя приводит к росту осевого градиента температуры (рис. 12), что является позитивным фактором, одновременно происходит значительное понижение температуры в зоне расплава, уменьшение его объема, образование непроплавленных участков, что в конечном итоге приводит к нарушению процесса формирования монокристаллического материала.

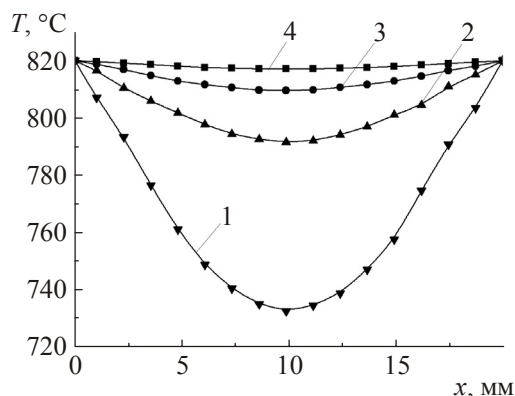


Рис. 11. Зависимость температуры по сечению слитка $T(x)$ для условий: $T = 820$ °C; $d = 20$ мм; $v = 20$ мм/ч при ширине нагревателя: 1 – 20 мм; 2 – 30 мм; 3 – 40 мм; 4 – 50 мм.

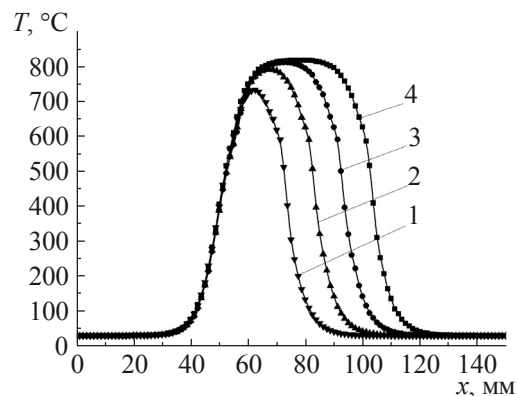


Рис. 12. Зависимость температуры вдоль слитка $T(y)$ для условий: $T = 820$ °C; $d = 20$ мм; $v = 20$ мм/ч при ширине нагревателя: 1 – 20 мм; 2 – 30 мм; 3 – 40 мм; 4 – 50 мм.

Выводы

С использованием теории асинхронных клеточных автоматов разработана программа компьютерного моделирования и проведена оптимизация процесса выращивания термоэлектрического материала на основе Bi_2Te_3 методом вертикальной зонной плавки, в частности моделирование теплофизических и диффузионных процессов в твердых и жидкой фазах, фазовых переходов, тепловых и температурных полей в кристалле и расплаве в зависимости от внешних тепловых условий.

По результатам компьютерного моделирования теплофизических процессов определены оптимальные кинетические, термические и количественные условия роста для многокомпонентных ТЭМ в процессе их выращивания методом ВЗП. Построены

температурные поля, определены форма фронта кристаллизации и границы расплаво-поликристалл, осевой и радиальный градиенты в широких пределах изменения геометрических и технологических параметров роста. Определена оптимальная температура нагревателя – 800 – 820°C; выравнивание фронта кристаллизации наблюдается при низких скоростях движения расплавленной зоны $v = 5 - 15$ мм/ч и толщине слитка $d \leq 24$ мм. Однородные по составу монокристаллы можно получить, изменяя ширину расплавленной зоны в пределах от 40 до 50 мм, при этом радиальный градиент температур не превышает 3 К/см.

Литература

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. Sloot. 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. Ванаг В.К. Исследование пространственно распределённых динамических систем методами вероятностно го клеточного автомата / В.К. Ванаг // 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.

Поступила в редакцию 04.04.2012.