



Ницович О. В.

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

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

<sup>2</sup>Черновицкий национальный университет  
им. Ю.Федьковича, ул. Коцюбинского, 2,  
Черновцы, 58012, Украина

## 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. Определены оптимальная высота печи и ее температура, 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 обеспечить выращивание кристаллов необходимого качества. Библ. 3, рис. 7.*

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

### Введение

Уникальные свойства термоэлектричества обеспечивают его широкое использование в телекоммуникационной, оптоэлектронной, военной и автомобильной технике, микроэлектронике, космосе, быту и медицине. Таким образом, по прогнозам экспертов, количество используемых термоэлектрических модулей с 2020 года будет превышать 20 миллионов единиц. Увеличение применений термоэлектричества сопровождается ростом числа компаний, которые используют термоэлектрические генераторы и охладители в своих изделиях.

Создание высококачественных термоэлектрических приборов возможно лишь при наличии соответствующих материалов, которые обладают необходимыми физическими и механическими свойствами, зависящими от их химического состава, чистоты, структурного совершенства, а также от технологии их выращивания и обработки.

Совершенствованию методов получения термоэлектрических материалов (ТЭМ) на основе  $Bi_2Te_3$  уделяется большое внимание в связи с тем, что этим материалам практически нет альтернативы при изготовлении термоэлектрических преобразователей для интервала температур 200 – 400 К. Метод вертикальной зонной плавки (ВЗП) является одним из самых распространенных промышленных методов выращивания монокристаллов твердых растворов

$Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$  и  $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ . При получении ТЭМ данным методом большое влияние на устойчивость процесса роста монокристалла и его однородность оказывает кривизна фронта кристаллизации, которая является основной технологической характеристикой роста [1 – 2]. Форму фронта кристаллизации, который может быть выпуклым в жидкую фазу, плоским или вогнутым в твердую фазу, определяют величины радиального и осевого градиентов температуры в кристалле во время выращивания. Наиболее благоприятным для выращивания монокристаллов с малым количеством структурных дефектов является плоский фронт кристаллизации, поскольку на выпуклом в расплав или вогнутом в кристалл фронтах кристаллизации случайные кристаллические зародыши (примесные зародыши) будут расти совместно с основным, а на плоском фронте кристаллизации они будут отгесняться к периферии и растворяться (рис. 1).

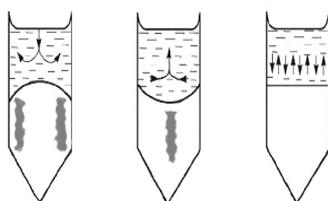


Рис. 1. Распределение примесей в кристалле относительно формы фронта кристаллизации.

Следовательно, актуальным является моделирование процесса выращивания ТЭМ, что позволяет исследовать зависимость формы фронта кристаллизации от технологических параметров ВЗП, при этом существенно снизив материальные расходы и время исследований, обеспечив выращивание кристаллов необходимого качества.

Целью данной работы является моделирование процесса выращивания термоэлектрических материалов на основе  $Bi_2Te_3$  методом вертикальной зонной плавки, а также анализ влияния условий роста ТЭМ на формирование плоского фронта кристаллизации с целью получения однородного за структурой и составом материала.

### Физическая модель процесса вертикальной зонной плавки

Физическая модель процесса выращивания монокристаллов на основе  $Bi_2Te_3$  методом вертикальной зонной плавки представлена на рис. 2.

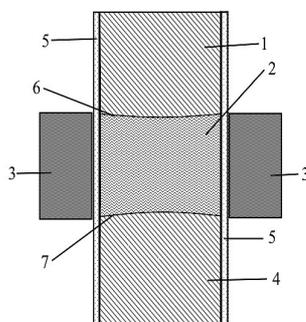


Рис. 2. Физическая модель установки выращивания ТЭМ методом вертикальной зонной плавки: 1 – материал в твердой фазе (поликристалл), 2 – материал в жидкой фазе (зона расплава), 3 – зонный нагреватель, 4 – материал в твердой фазе (монокристалл), 5 – кварцевая ампула, 6 – граница фронта расплава, 7 – граница фронта кристаллизации.

На рис. 2 изображен фрагмент слитка, который включает исходный поликристаллический материал 1, расплавленную зону 2 и выращиваемый монокристалл 4. Слиток помещен в кварцевую ампулу 5. С помощью нагревателя 3 формируется расплавленная зона 2, которая перемещаясь вместе с нагревателем вдоль образца, обеспечивает плавление поликристалла и кристаллизацию расплава ниже границы 7, которую называют фронтом кристаллизации.

### Математическое и компьютерное описание модели

При моделировании процесса теплопроводности в однородной среде с фазовым переходом в программной среде COMSOL Multiphysics решается классическая система нестационарных дифференциальных уравнений теплопроводности, дополненная зависимостями физических свойств исследуемого твердого тела, как функции от фазового состояния в данной точке при данной температуре:

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

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

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

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

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

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

где  $\rho$  – плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $C_p$  – теплоемкость материала при постоянном давлении, Дж/(кг·К);  $k$  – теплопроводность, Вт/(см·К);  $u$  – скорость движения среды, м/с, в исследуемой задаче равная нулю;  $T$  – температура,  $t$  – время, с;  $\theta$  – соотношение фаз при данной температуре;  $\alpha_m$  – массовое отношение между фазами;  $L$  – скрытая теплота фазового перехода, Дж/кг;  $Q$  – внешний тепловой поток, Вт. Индексы *phase1* и *phase2* показывают к какой фазе, твердой или жидкой, соответственно, относятся свойства.

Уравнение (1) решается с учетом следующих предельных условий:

– нагреватель теплоизолирован

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

– теплообмен с окружающей средой

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

где  $\varepsilon$  – коэффициент поверхностного излучения (степень черноты среды),  $T_1$  – температура поверхности тела (ампулы),  $T$  – температура среды,  $\sigma$  – постоянная Стефана-Больцмана,  $n$  – вектор нормали к грани нагревателя.

Для построения компьютерной модели задавались геометрические размеры кварцевой ампулы, в которой выращивается материал, температурные зависимости параметров поликристаллического материала и расплава (коэффициент теплопроводности  $\kappa(T)$ , теплоемкость  $C(T)$ , плотность  $\rho(T)$ ), а также температура плавления ТЭМ и теплота фазового перехода  $L$ .

Модель позволяет в широком интервале изменять геометрические и температурные параметры установки роста, а также характеристики материала в твердом и расплавленном состояниях.

### Результаты компьютерного моделирования процесса выращивания термоэлектрического материала на основе $Bi_2Te_3$ методом вертикальной зонной плавки

Рассматривался процесс выращивания синтезированного материала  $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$  в кварцевой ампуле, толщина стенок которой 3 мм, длина слитка 250 мм, диаметр  $d = 24$  мм. Температура нагревателя изменялась в пределах 680 – 950 °С, высота от 24 до 96 мм.

Была исследована зависимость формы фронта кристаллизации от ширины расплавленной зоны (высоты нагревателя  $h$ ) при разных температурах.

Компьютерная модель процесса ВЗП и вид фронта кристаллизации изображены на рис. 3.

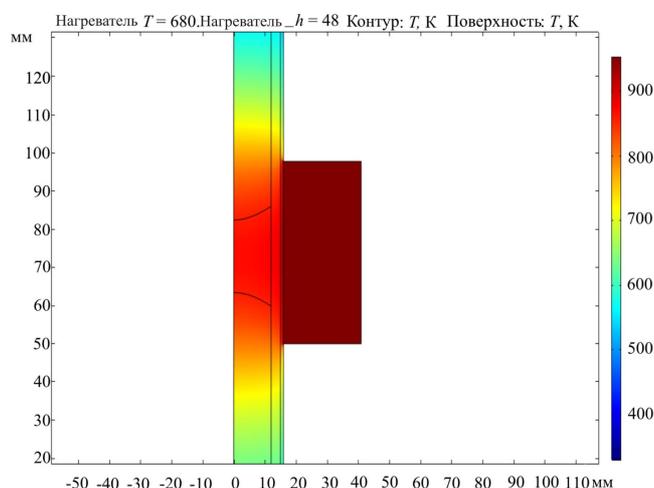


Рис. 3. Компьютерная модель и схематическое изображение фронта кристаллизации в процессе вертикальной зонной плавки при высоте печи  $h = 48$  мм,  $T = 680^\circ\text{C}$ .

Как известно [3], фронт кристаллизации является показателем тепловых условий, создаваемых в процессе выращивания. Форма фронта кристаллизации задается кинетическими и тепловыми условиями процесса ВЗП и характеризует структуру выращиваемого кристалла. От формы фронта кристаллизации зависят коэффициенты распределения примесей в кристалле и его механические свойства. Поэтому одним из важнейших заданий при получении кристаллов методом ВЗП является поддержание оптимальной формы фронта в течение всего процесса выращивания ТЭМ.

Результаты моделирования по описанной программе показали, что при выращивании, например, слитка диаметром  $d = 24$  мм при высоте нагревателя  $h = 24$  мм (высота нагревателя равна диаметру выращиваемого кристалла  $h = 1d$ ), температура, при которой формируется плоский фронт кристаллизации, отвечает значению  $T = 860$  °C (рис. 4).

Форма фронта кристаллизации при высоте нагревателя от  $2d$  до  $4d$  для разных температур, показана на рис. 5 – 7.

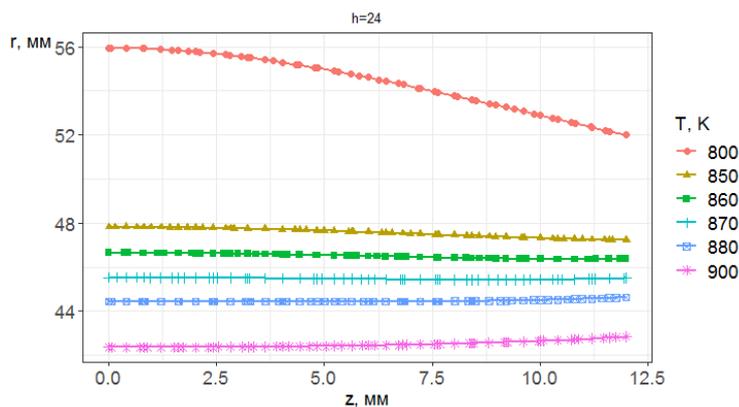


Рис. 4. Форма фронта кристаллизации при высоте зонного нагревателя  $h = d$  для разных температур.

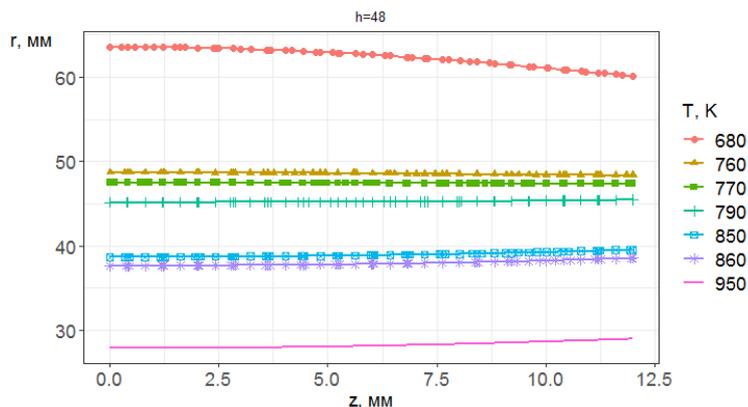


Рис. 5. Форма фронта кристаллизации при высоте зонного нагревателя  $h = 2d$  для разных температур.

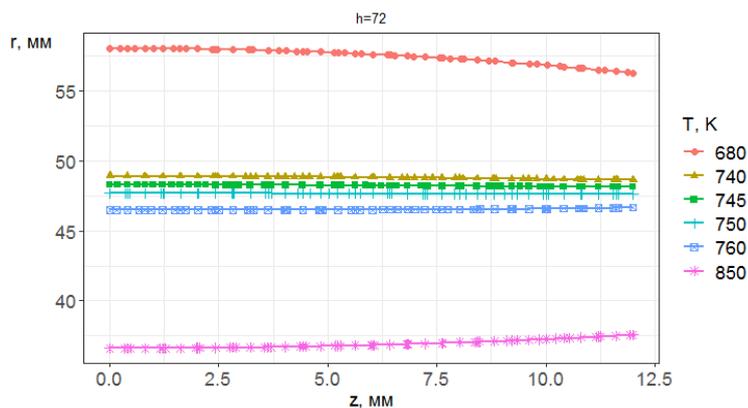


Рис. 6. Форма фронта кристаллизации при высоте зонного нагревателя  $h = 3d$  для разных температур.

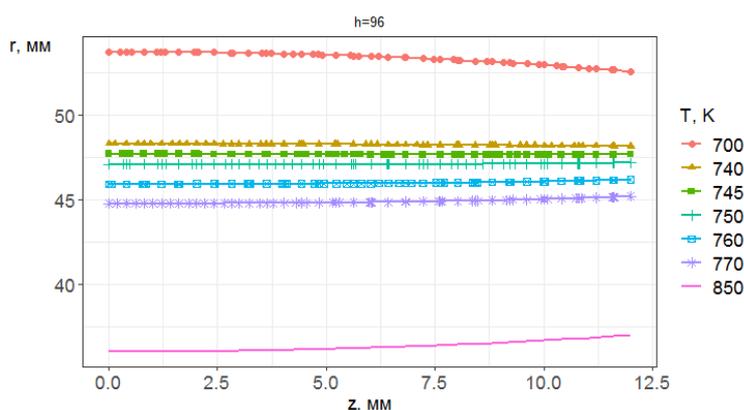


Рис. 7. Форма фронта кристаллизации при высоте печи  $h = 4d$  для разных температур.

Как видно из рисунков, с увеличением высоты зонного нагревателя для заданной температуры фронт кристаллизации выравнивается. Можно также увидеть, что при  $h = 3d$  и  $4d$  фронт кристаллизации является плоским при одинаковых температурах нагревателя от  $745\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ , которые являются оптимальными для выращивания заданного материала, а также сделать вывод, что равенство  $h = 3d$  соответствует оптимальному соотношению размеров нагревателя.

## Выводы

1. Разработана компьютерная модель процесса вертикальной зонной плавки, дающая возможность исследовать форму фронта кристаллизации, который является основной технологической характеристикой роста, а также определять оптимальные условия выращивания для многокомпонентных термоэлектрических материалов.
2. Исследована форма фронта кристаллизации в широких пределах изменения геометрических и температурных параметров нагревателя. Определенно, что однородные по структуре монокристаллы можно получить при высоте нагревателя, равным трем диаметрам выращиваемого слитка  $h = 3d$  и оптимальной температуре  $745 - 750\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

## Литература

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // Под редакцией Б.Я. Мойжеса. М.: Наука – 1972. – 320 с.
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. – 329 с.

Поступила в редакцию 19.07.18

**O.V. Nitsovych, 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, e-mail: anatyach@gmail.com;

<sup>2</sup>Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,  
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

**RESEARCH ON THE CONDITIONS OF FORMING  
A FLAT CRYSTALLIZATION FRONT WHEN  
GROWING  $Bi_2Te_3$  BASED THERMOELECTRIC MATERIAL  
BY VERTICAL ZONE MELTING METHOD**

*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. Anatyachuk 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 19.07.18