

Л.Т. Струтинська, В.В. Жихаревич

## Комп'ютерне моделювання умов формування плоского фронту кристалізації в процесі вирощування термоелектричного матеріалу

*Інститут термоелектрики НАН та МОНМС України, 58029, м. Чернівці,  
вул. Науки, 1, e-mail: strutinskai@mail.ru*

У статті наведено аналіз впливу умов вирощування термоелектричного матеріалу на формування плоского фронту кристалізації. Наведено результати комп'ютерного моделювання процесу росту з використанням теорії асинхронних клітинних автоматів. На основі побудованих моделей теплофізичних процесів в рідкій і твердій фазах визначені оптимальні кінетичні, термічні та кількісні умови росту однорідних термоелектричних матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

**Ключові слова:** комп'ютерне моделювання, плоский фронт, клітинно-автоматні алгоритми.

*Стаття поступила до редакції 13.07.2012; прийнята до друку 15.09.2012.*

### Вступ

Вдосконаленню методів отримання термоелектричних матеріалів на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  приділяється багато уваги у зв'язку з тим, що цим матеріалам практично немає альтернативи при виготовленні термоелектричних перетворювачів для інтервалу температур 200-600 К. Найважливішим технологічним завданням є отримання однорідних монокристалів з досконалою структурою і заданими електрофізичними властивостями.

Зміна складу матеріалу, вирощеного методами зонної плавки або спрямованої кристалізації, по перетину пов'язана з неплоскою формою фронту кристалізації (ФК), спотвореної виділенням теплоти кристалізації і дією радіальних теплових потоків у злитку [1]. Швидкість росту і умови конвекції розплаву в різних ділянках неплоского фронту кристалізації різні, що призводить до зміни ефективного коефіцієнта розподілу і зміни складу від центру до периферії злитка. Це впливає безпосередньо з аналізу формули Бартона-Прима-Сліхтера, яка описує зв'язок ефективного і рівноважного коефіцієнтів розподілу компонентів [2]

$$k = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-fd/D)}, \quad (1)$$

де  $f$  – швидкість вирощування кристала;  $\delta$  – товщина дифузійного шару;  $D$  – коефіцієнт дифузії домішки;  $k_0$  – рівноважний коефіцієнт розподілу домішки.

Викривлення ФК є однією з причин неоднорідного розподілу домішок по перетину

зразка. При опуклому ФК концентрація домішки на периферії кристала для кожного перерізу повинна бути більше ніж в центрі; при увігнутому ФК – навпаки. Ця неоднорідність збільшується із зростанням кривизни ФК і з відхиленням коефіцієнта розподілу від одиниці. Неоднорідність також зростає по довжині злитка [3].

Макронеоднорідність по довжині злитка утворюється через зміну складу розплаву під час кристалізації в результаті відтискування або захоплення компонентів твердої фази або випаровування та конденсації компонентів на холодних поверхнях.

Основний засіб боротьби з неоднорідністю в поперечному перерізі зразків, отриманих спрямованою кристалізацією (або вертикальної зонної плавкою), – створення температурних полів, що забезпечують плоску форму ФК і інтенсивне перемішування розплаву [4]. Цьому ж сприяє зменшення діаметра злитка або швидкості росту і посилення осьового градієнта температури в області кристалізації (при цьому зменшується частка теплоти кристалізації в загальному тепловому потоці). Радіальну тепловіддачу від злитка пригнічують за допомогою додаткових екранів і нагрівачів [1].

Причинами нестійкості плоского ФК можуть бути відмінності умов тепловідведення від плоского і від виступаючих вперед ділянок ФК. Втрата морфологічної стійкості плоскої міжфазної границі можлива тільки за умови, що температура розплаву нижче, ніж на плоскому ФК. Причиною виникнення стійких виступів на плоскому фронті є наявність

концентраційного переохолодження [5, 6]. Для знаходження граничних умов стійкості плоскої міжфазної границі використовується кількісний критерій Тіллера-Джексона, заснований на теорії концентраційного переохолодження [7]. Оптимальна структура кристала реалізується при певних значеннях функції  $f(C, R, G)$ , що характеризує ступінь відхилення системи, яка кристалізується, від критичної умови втрати стійкості плоского фронту

$$f = \frac{-mG_c}{G_l} \equiv \frac{-mC(1-k)R}{kD_lG_l}, \quad (2)$$

де  $C$  – концентрація домішки;  $k$  – рівноважний коефіцієнт розподілу;  $D_l$  – коефіцієнт дифузії домішкового компонента в розплаві;  $m$  – тангенс нахилу лінії ліквідуса на діаграмі стану;  $G_l$  – температурний градієнт в розплаві перед ФК;  $G_c$  – відповідний концентраційний градієнт;  $R$  – швидкість переміщення поверхні розділу кристал-розплав.

Під час кристалізації сплавів плоский фронт відіграє вирішальну роль у визначенні властивостей закристалізованого матеріалу. Найчастіше непловкий фронт призводить до утворення комірчастої або дендритної мікроструктури, що призводить до мікросегрегації домішок. Таким чином, умови росту впливають на мікроструктуру і властивості матеріалу в цілому. Змінювати і контролювати мікроструктуру матеріалу можна шляхом розробки відповідного складу і вибором оптимальних умов вирощування.

Застосування методів комп'ютерного моделювання для визначення оптимальних теплофізичних умов формування плоского фронту дозволяє вибрати відповідні технологічні параметри процесу росту при істотному скороченні матеріальних витрат. Для цих цілей застосовується моделювання із застосуванням клітинно-автоматних (КА) алгоритмів [8].

Метою даної роботи є аналіз впливу умов росту термоелектричного матеріалу методом вертикальної зонної плавки (ВЗП) на формування плоского фронту кристалізації методами комп'ютерного моделювання з метою отримання однорідного за структурою і складом матеріалу.

## I. Чинники, що керують кінетикою вертикальної зонної плавки

До параметрів процесу росту термоелектричного матеріалу, що вимагають оптимізації з метою покращення однорідності та максимального виходу матеріалу із заданими параметрами слід віднести:

1) швидкість переміщення ФК, оскільки осьовий градієнт  $\frac{dT}{dx} = f(R)$  і радіальний

градієнт  $\frac{dT}{dr} = f(R)$ ;

2) геометрія зони розплаву:

– довжина розплавленої зони  $l$  управляє інтенсивністю сегрегації домішок, оскільки  $k \sim f(l)$  і

$\frac{dC_x}{dx} : f(l)$ , де  $\frac{dC_x}{dx}$  – розподіл домішок у злитку;

– діаметр або поперечний параметр кристала – параметр, що визначає об'єм розплавленої зони та її співвідношення з довжиною всього кристала, який впливає на радіальний і осьовий градієнт температур в кристалі;

– форма і площа поверхні розплаву формують власну картину конвективних потоків в розплаві, швидкість випаровування домішок з поверхні, радіальний і осьовий градієнт розподілу домішок;

3) варіант переміщення ФК – вертикальне або горизонтальне розташування кристала формують різну картину конвективних потоків в зоні розплаву. Для кожного варіанту має місце власний профіль форми ФК і плавлення;

4) температурний градієнт на межі розділу фаз кінцевого фізичного поля (для нашого випадку – циліндр) розділяється на осьовий і радіальний. Для реальних процесів кристалізації це інтегральна функція, яка сумує вплив факторів, зазначених вище;

5) коефіцієнт розподілу домішки і концентраційне переохолодження.

У випадку  $k < 1$  в процесі росту кристала домішка буде виштовхуватися на фронт, який просувається вперед границі розділу тверда фаза-розплав і буде дифундувати в розплав з вихідною концентрацією  $C_0$ . Тому концентрація домішки  $C_l^*$  в розплаві близько ФК буде вище, ніж в об'ємі розплаву ( $C_l^* > C_l(x)$ ) (рис.1).

Відповідно з наближенням до фронту кристалізації температура плавлення знижується, утворюючи переохоложену область

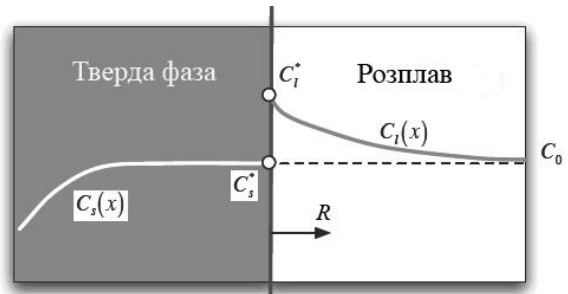


Рис. 1. Розподіл концентрації домішки в твердій фазі і розплаві при  $k < 1$ .

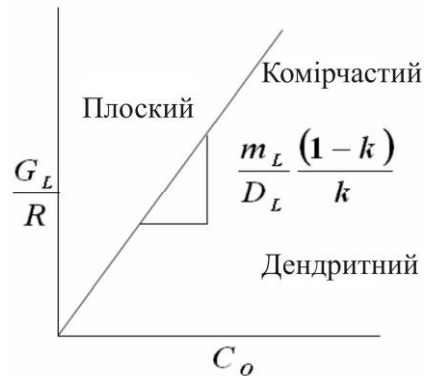


Рис. 2. Умови реалізації плоского фронту кристалізації.

(концентраційне переохолодження). За умов такого переохолодження відбувається комірчастий і дендритний ріст кристалів (рис.2). Щоб уникнути концентраційного переохолодження необхідно дотримання умови

$$\frac{(G_l)_{x=0}}{R} \geq \frac{m_l C_0 (1-k)}{D_l k}, \quad (3)$$

Ця умова є також критерієм утворення плоского ФК. Високий температурний градієнт в зоні росту дозволяє в певних випадках реалізувати умови отримання однофазних зразків (рис.3).

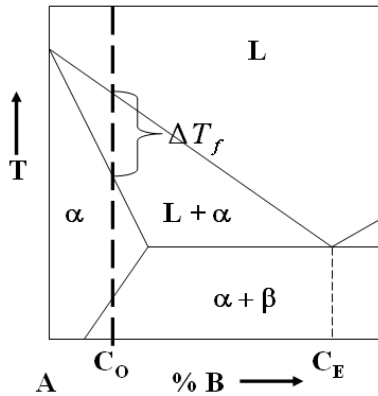


Рис. 3. Умови отримання однорідних фаз.



Рис. 4. Система із від'ємним зворотнім зв'язком.

Для отримання таких фаз необхідно забезпечити умови, при яких виконується нерівність (співвідношення Тіллера)

$$\frac{G_l}{R} \geq \frac{DT_f}{D_l}, \quad (4)$$

згідно з яким відношення градієнта температури в розплаві перед ФК до швидкості росту має бути більше (або дорівнювати) відношенню різниці температур ліквідуса і солідусу  $\Delta T_f$  відповідного складу до коефіцієнта дифузії  $D_l$  фази в розплаві.

## II. Опис програми автоматичного пошуку швидкості росту, при якій формується плоский фронт кристалізації

Програма моделювання формування плоского фронту в процесі вирощування термоелектричного матеріалу методом ВЗП базується на клітинно-автоматних алгоритмах моделювання теплопереноса, дифузії і фазових переходів. У програмі реалізований метод неперервних асинхронних клітинних автоматів

(КА). Визначення стану двох взаємодіючих КА в кожний наступний момент часу у випадку неперервних клітинних автоматів нагадує процес чисельного рішення диференціальних рівнянь явними методами. У зв'язку з цим деякі явні схеми кінцево-різницевого подання диференціальних рівнянь називаються неперервними КА.

Задача розрахунків температурних полів та геометрії фронту кристалізації під час вирощування термоелектричного матеріалу методом зонної плавки відноситься до класу так званої задачі Стефана.

Математичне формулювання задачі Стефана для тривимірного випадку має вигляд:

$$\frac{\partial T_s(x, y, z, t)}{\partial t} = a_s \Delta T_s(x, y, z, t), \quad a_s = \frac{k_s}{c_s r_s}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial T_L(x, y, z, t)}{\partial t} = a_L \Delta T_L(x, y, z, t), \quad a_L = \frac{k_L}{c_L r_L}, \quad (6)$$

$$|k_s \nabla T_s(x, y, z, t) - k_L \nabla T_L(x, y, z, t)| = \left| H_{пл} r_{(L/S)} \frac{dx}{dt} \right|,$$

де  $D = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$  – оператор Лапласа;

$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial}{\partial z}$  – оператор Гамільтона;  $T_s$  та  $T_L$ ,

$a_s$  та  $a_L$ ,  $k_s$  та  $k_L$ ,  $c_s$  та  $c_L$ ,  $r_s$  та  $r_L$  – відповідно: температура, коефіцієнт температуропровідності, коефіцієнт теплопровідності, питома теплоємність, питома густина твердої та рідкої фаз;  $H_{пл}$  – прихована теплота плавлення;  $x$  – координата межі розділу двох фаз. У правій частині рівняння (7) позначення питомої густини  $r_{(L/S)}$  означає, що обирається відповідне значення рідкої / твердої фази залежно від напрямку процесу фазового переходу – кристалізація / плавлення.

Задача автоматизації пошуку швидкості росту, при якій має місце плоский фронт кристалізації, під час вирощування термоелектричного матеріалу методом зонної плавки, відноситься до задачі теорії автоматичного управління (ТАУ). В рамках ТАУ модель вирощування слід розглядати як об'єкт системи із від'ємним зворотнім зв'язком (рис.4).

В нашому випадку під об'єктом слід розуміти модель вирощування, під значенням регульованого параметра – геометрію фронту кристалізації, задане значення – плоский фронт кристалізації, керуюча дія – збільшення або зменшення швидкості росту. Геометрію фронту кристалізації можна визначити як різницю координат межі розділу двох фаз усередині ампули та на периферії. Таким чином, у випадку плоского фронту це значення повинно дорівнювати нулю. Якщо при деякій швидкості росту фронт кристалізації випуклий в бік розплаву або навпаки – в бік твердої фази, то формується керуюча дія – швидкість росту починає відповідно збільшуватись або зменшуватись. При цьому швидкість росту самовільно прямує до такого значення, при якому буде мати місце плоский фронт кристалізації.

Процес моделювання являє собою ітераційний цикл клітинно-автоматних взаємодій. При цьому

використано асинхронну схему взаємодій клітинних автоматів. Суть клітинно-автоматних взаємодій полягає у модифікації неперервних значень

відповідних шарів клітин за наступною системою рівнянь:

$$\begin{cases} T^{i'} = T^i + (T_{сер} - T^i) a_{сер} / a_{max}; \\ \text{якщо } (T^{i'} > T_{nl}) \text{ та } (H^i < H_{nl}) \text{ тоді: } \{H^{i'} = H^i + c_p^i (T^{i'} - T_{nl}); T^{i'} = T_{nl}; I^{i'} = L;\} \\ \text{якщо } (H^{i'} > H_{nl}) \text{ тоді: } \{T^{i'} = T^{i'} + (H^{i'} - H_{nl}) / c_L^i; H^{i'} = H_{nl};\} \\ \text{якщо } (T^{i'} < T_{nl}) \text{ та } (H^i > 0) \text{ тоді: } \{H^{i'} = H^i + c_L^i (T^{i'} - T_{nl}); T^{i'} = T_{nl}; I^{i'} = M;\} \\ \text{якщо } (H^{i'} < 0) \text{ тоді: } \{T^{i'} = T^{i'} + H^{i'} / c_M^i; H^{i'} = 0;\} \end{cases} \quad (8)$$

$$a_{сер} = (a^1 + a^2) / 2; a^i = k^i / r^i c^i;$$

$$T_{сер} = \frac{w^1 T^1 + w^2 T^2}{w^1 + w^2}; w^i = r^i c^i (1 + p R^i),$$

де  $i = 1, 2$  – значення індексу, що відповідає вибраній та сусідній клітині із координатами  $(x^1, y^1)$  та  $(x^2, y^2)$  відповідно;  $P=1, L=2, M=3$  – індекси стану речовини (полікристал, розплав, монокристал відповідно); штрихом відмічені значення у наступний момент часу;  $R^i$  – відстань від центру ампули до  $i$ -тої клітини.

Перше рівняння системи (8) є клітинно-автоматним аналогом рівняння теплопровідності (5) та (6), решта рівнянь системи (8) – апроксимація рівняння (7), причому друге і третє рівняння системи (8) описують процес плавлення, а четверте і п'яте – процес кристалізації.

Система рівнянь (8) описує зміну значень відповідних комірок під час однієї елементарної взаємодії клітинних автоматів і є своєрідною апроксимацією чисельного розв'язку задачі Стефана (5) – (7). Цілком очевидно, що для забезпечення адекватності процесу моделювання, розмірність клітинно-автоматного поля повинна бути якомога великою. З іншого боку це неминуче призведе до занадто довгого процесу моделювання. Тут за аналогією із різноманітними чисельними схемами

розв'язку виникає проблема пошуку компромісу між точністю розв'язку та часом, необхідним для його отримання.

Модельний час однієї клітинно-автоматної взаємодії залежить від розмірності поля. Для тримірної моделі із розмірністю  $N_x \times N_y \times N_z$  час взаємодії дорівнює:

$$t_{1КА} = \frac{d_x^2}{a_{max}} \frac{1}{6N_x^3 N_y N_z}, \quad (9)$$

де  $d_x$  – розмір зразка здовж координати  $x$ .

Оскільки тривимірна задача зведена до двовимірної, то:

$$t_{1КА} = \frac{d_x^2}{a_{max}} \frac{1}{4N_x^3 N_y} = \frac{d_y^2}{a_{max}} \frac{1}{4N_y^3 N_x} \quad (10)$$

Таким чином, чим більша розмірність поля КА, тим більшу кількість клітинно-автоматних взаємодій слід провести протягом деякого модельного проміжку часу.

Знаючи час однієї клітинно-автоматної взаємодії та розміри клітин можна розрахувати швидкість переміщення нагрівачів під час моделювання процесу зонного вирощування.

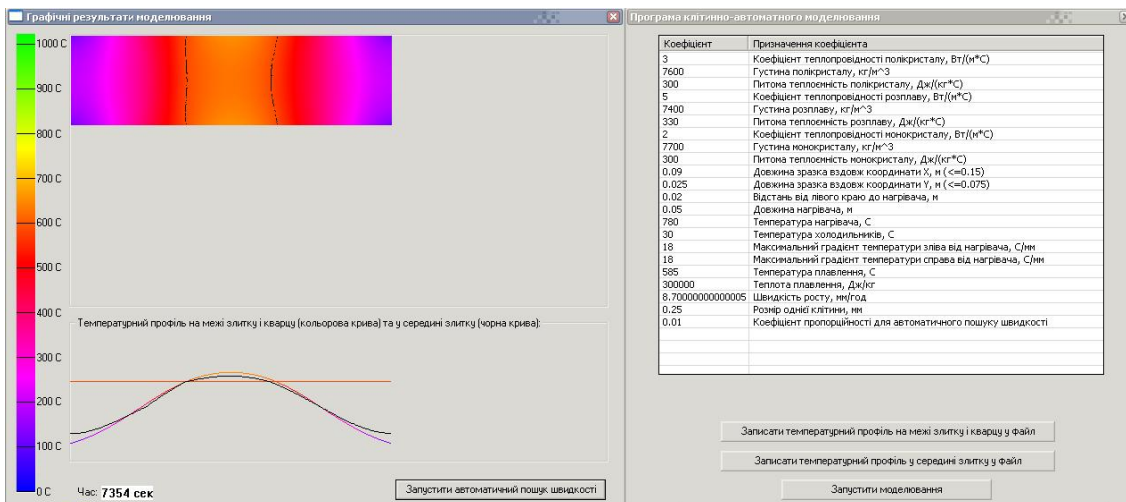


Рис. 5. Інтерфейс програми моделювання умов утворення плоского фронту.

### III. Результати комп'ютерного моделювання умов формування плоского фронту кристалізації

Інтерфейс програми, за якою проводилося моделювання плоского фронту наведений на рис. 5.

Програма має двовіконний інтерфейс. Праве вікно – вікно вводу параметрів. Ліве вікно – виводу графічних результатів у вигляді одномірних графіків або двомірних контурних графіків.

Основна мета розробки даної програми – автоматизація пошуку швидкості вирощування, при якій буде формуватись плоский фронт кристалізації. Регулювати швидкістю пошуку можна, міняючи коефіцієнт пропорційності (K), розташований внизу списку параметрів, але при високих значеннях K виникатимуть автоколивальні процеси.

Алгоритм пошуку вибраний таким чином, що кожна секунду відбувається модифікація швидкості згідно формули

$$V(t+1)=V(t)+K(X_{\text{сер}}-X_{\text{край}}), \quad (11)$$

де  $X_{\text{сер}}$  – координата фронту кристалізації у середині злитка;  $X_{\text{край}}$  – координата фронту кристалізації на краю злитка.

Алгоритм пошуку запускається після натиснення відповідної кнопки, але тільки після того, як верхня і нижня розплавлені області зіллються одна з одною.

Результати моделювання за наведеною програмою показали, що при вирощуванні злитка діаметром  $d = 25$  мм з шириною нагрівача  $h = 50$  мм і створенні осьового градієнта на рівні  $G_l = 200$  К/см зі збільшенням температури нагрівача від  $T = 780$  до  $840$  °С швидкість, при якій формується плоский фронт, зменшується від  $R = 6,3$  до  $2,4$  мм/год, тобто більш ніж у 2,5 рази.

Розподіли температур за даних умов на межі злитка і кварцової ампули і всередині злитка наведено на рис. 6,7.

За умови збереження осьового градієнту на рівні  $200$  К/см зі збільшенням товщини злитка до  $32$  мм, але при збереженні співвідношення ширина нагрівача / товщина злитка =  $2$  (тобто ширина нагрівача при цьому складає  $64$  мм) швидкість, при якій формується плоский фронт, зменшується до  $2,05$  мм / год при  $840$  °С і  $5,6$  мм / год для  $780$  °С.

При вирощуванні низькотемпературного термоелектричного матеріалу на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  методом ВЗП іноді важко досягти градієнту температур на рівні  $200$  К/см. Тому доцільно було

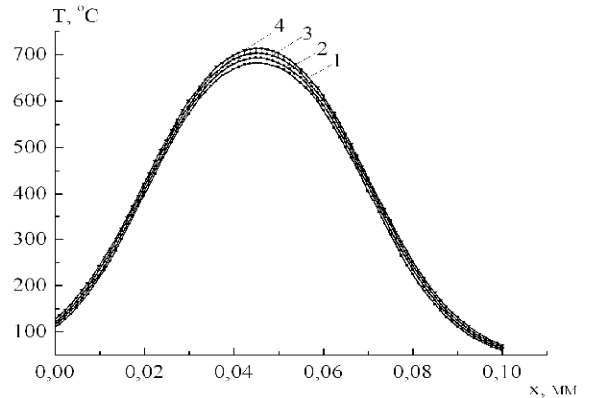


Рис. 6. Розподіл температури на межі злитка і кварцу за умов:  $d = 25$  мм,  $h = 50$  мм,  $G_l = 200$  К/см,  $T, ^\circ\text{C}$ : 1 – 780, 2 – 800, 3 – 820, 4 – 840

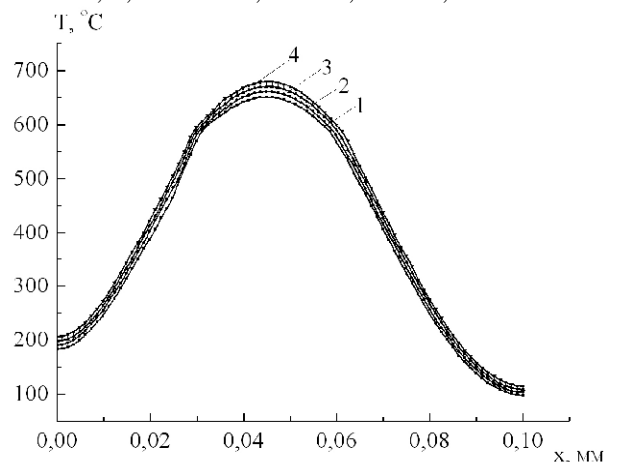


Рис. 7. Розподіл температури всередині злитку за умов:  $d = 25$  мм,  $h = 50$  мм,  $G_l = 200$  К/см,  $T, ^\circ\text{C}$ : 1 – 780, 2 – 800, 3 – 820, 4 – 840.

дослідити вплив осьового градієнту на швидкість, при якій формується плоский фронт. Показано, що зі зменшенням осьового градієнту до  $180$  К/см температурні профілі мають більш пологий характер і в цілому швидкість, при якій формується плоский фронт, збільшується до  $8,14$  мм/год при температурі нагрівача  $780$  °С до  $3,45$  мм/год при  $840$  °С (для  $d = 25$  мм,  $h = 50$  мм). Отримані значення швидкостей росту в залежності від осьового градієнту температур і температури нагрівача для  $d = 25$  мм,  $h = 50$  мм наведені у таблиці.

Подальше зменшення осьового градієнту до  $160$  К/см призводить до збільшення швидкості руху зони, при якій формується плоский фронт ще приблизно у

Таблиця.

Швидкість росту термоелектричного матеріалу на основі  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , при якій формується плоский фронт для злитка діаметром  $25$  мм і ширині нагрівача  $50$  мм

$G_l, \text{K/cm}$	Температура нагрівача, °C			
	780	800	820	840
Швидкість росту, мм/год				
200	6,32	4,75	3,56	2,42
180	8,14	7,60	5,42	3,45
160	15,01	13,10	9,50	7,90

1,7-2,2 рази.

## Висновки

З використанням теорії асинхронних клітинних автоматів розроблена програма автоматичного пошуку швидкості вирощування термоелектричного матеріалу, при якій реалізується плоский фронт кристалізації.

Показано, що зі зменшенням осьового градієнту в межах 200-160 К/см і зменшенням температури нагрівача від 840 до 780 °С швидкість росту, при якій формується плоский фронт, зростає.

Встановлено, що збільшення діаметру злитку при збереженні його співвідношення до ширини

нагрівача на рівні 2, призводить до зменшення швидкості росту, при якій реалізується плоский фронт.

Розроблений програмний продукт передбачає високу точність і швидкість розрахунків, а також можливість накопичення даних і представлення їх у графічному вигляді. Як наслідок така база даних може бути основою для подальшого аналізу.

**Струтинська Л.Т.** – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник;

**Жихаревич В.В.** – кандидат фіз.-мат. наук, доцент, науковий співробітник.

- [1] B.M. Gol'cman, V.A. Kudinov, I.A. Smirnov. Poluprovodnikovye termojelektricheskie materialy na osnove Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> (Nauka, Moskva, 1972).
- [2] J.A. Burton, R.C. Prim, W.P. Slichter. J.Chem. Phys. 21(11), 1987 (1953).
- [3] V.N. Vigdorovich. Ochistka metallov i poluprovodnikov kristallizacij (Metallurgija, Moskva, 1969).
- [4] Z.U. Alieva, Ju.V. Trubicyn. Novi materialy i tehnologii v metalurgii ta mashinobuduvanni 1, 106 (2011).
- [5] B.Ja. Ljubov. Teorija kristallizacii v bol'shijh objemah (Nauka, Moskva, 1975).
- [6] D.E. Temki. Kristallizacija i fazovye perehody (Isdatelstvo AN BSSR, Minsk, 1962).
- [7] W.A. Tiller, K.A. Jakson, J.W. Ruter, B. Chalmers. Acta metallurgica 1, 428 (1953).
- [8] L.T. Strutinskaja, V.V. Zhikharevich. Termojelektrichestvo 2, 83 (2012).

L.T. Strutinska, V.V. Zhikharevich

## Computer Simulation of Conditions of Crystallization Plane front Formation in the Process of Growth of Thermoelectrical Material

*Institute of Thermoelectricity, 58029, Nauky St. 1, Chernivtsi, Ukraine  
e-mail: strutinska@mail.ru*

The analysis is given in the article of the influence of thermoelectrical materials growth conditions on the formation of plane front of crystallization. The results are stated of the computer simulation of growth process with the use of asynchronous cellular automaton. Based on the created models of thermophysical processes in liquid and solid phases, optimal kinetic, thermal and quantitative conditions of homogeneous Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> based thermoelectrical materials growth are determined.

**Keywords:** computer simulation, plane front, cellular-automata algorithms.