

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ ЭЛЕКТРОННЫХ КОМПОНЕНТОВ

MATHEMATICAL MODELING IN MATERIALS SCIENCE OF ELECTRONIC COMPONENTS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2019. Т. 22, № 3. С. 179—189.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-179-189

УДК 621.315.592:539.52

Математическое моделирование тепловых процессов при кассетной кристаллизации халькогенидов

© 2019 г. А. И. Простомолотов[§], Н. А. Вerezуб

*Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН,
просп. Вернадского, д. 101, корп. 1, Москва, 119526, Россия*

Аннотация. Рассмотрена оригинальная модификация метода направленной кристаллизации в виде многокассетного процесса, которая обладает сравнительной простотой и высокой производительностью. Основой исследования послужили отечественные патенты и технологические исследования, проводимые в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС». В результате были разработаны математические модели многокассетного метода, позволяющие как трехмерный радиационно–кондуктивный анализ тепловых процессов во всем объеме теплового узла, так и двумерный анализ конвективно–кондуктивного теплообмена в отдельной кассете. Проведенные на их основе параметрические расчеты были нацелены на выявление роли расположения и размеров компонентов теплового узла в формировании теплового поля в кассетном блоке; установление влияния вертикальной однородности подвода тепла к кассетному блоку и скорости снижения мощности нагрева в процессе кристаллизации пластины на изменение формы фронта кристаллизации; а также определение влияния малых перекосов в конструкции кассеты и нарушения однородности охлаждения ее донной части на возникновение конвекции и асимметричного теплопереноса. Применение модели кондуктивно–радиационного теплообмена для всей конструкции теплового узла позволило провести параметрические расчеты, на основе которых проанализировано влияние компонентов конструкции теплового узла, их расположения и температуры на условия теплообмена на границах кассетного блока. На основе кондуктивно–конвективной модели в ростовой кассете определено, что асимметрия конструкции и граничных тепловых условий, а также неустойчивый вертикальный градиент температуры приводят к возникновению конвективных вихрей и существенному отклонению фронта кристаллизации от плоской формы. Расчеты по модели конвективного теплообмена показали, что увеличение на порядок скорости кристаллизации расплава значительно увеличивает поток теллура в кристалл, тем самым существенно изменяя состав расплава вблизи фронта кристаллизации и, таким образом, являясь потенциальной причиной начала дендритного роста. Достоверность результатов расчетов проверялась на ряде тестов, в которых анализировалось влияние тепломассопереноса на форму фронта кристаллизации при скоростях охлаждения кассеты, соответствующих данным процессов по выращиванию поликристаллов теллурида висмута.

Ключевые слова: термоэлектрики, халькогениды, направленная кристаллизация, кассетный метод, математическое моделирование, расплав, теплообмен, тепловая радиация, конвекция

Введение

К настоящему времени разработан ряд методов получения объемных термоэлектрических (ТЭ) материалов. Большинство из них включает компактирование порошков разными способами, в том числе

получение ультрадисперсных порошков методом газовой конденсации в атмосфере инертного газа [1] или плазмохимическим методом [2], химическим синтезом [3] с последующим искровым плазменным спеканием [4], а также измельчением порошков в шаровой мельнице [5]. До сих пор существуют проблемы в развитии этих методов, связанные с сохранением некоторой остаточной пористости при компактировании, загрязнением образцов при подготовке порошков или их консолидации и увеличении геометрических размеров получаемых образцов. Задачи

Простомолотов Анатолий Иванович[§] — доктор тех. наук, доцент, ведущий научный сотрудник, e-mail: prosto@ipmnet.ru;
Вerezуб Наталия Анатольевна — канд. физ.–мат. наук, доцент, старший научный сотрудник, e-mail: verezub@ipmnet.ru

[§] Автор для переписки

методов интенсивной пластической деформации [6] связаны с формированием наноструктур в массивных образцах и заготовках путем измельчения их микроструктуры до наноразмеров. В работе [7] предложен способ литья пластины. Противоположные грани литой пластины из материала состава $A^V B^VI$ параллельны. Такая пластина обладает слоистой структурой, образующей, по крайней мере, две матрицы плоскостей спайности, разориентированные относительно друг друга так, что плоскости спайности первой матрицы наклонены как по отношению к плоскостям спайности второй матрицы, так и по отношению к базовым поверхностям пластины. Наличие в структуре материала пластины, полученной методом литья, двух разориентированных матриц плоскостей спайности вызывает проблемы при разрезании пластины на прямоугольные бруски, поскольку неизвестно направление ориентации плоскости реза относительно как двух матриц спайности, так и ее базовых поверхностей.

Цель данного исследования — модификация метода Бриджмена в виде процесса кассетной кристаллизации пластин. В работе [8] описан такой метод направленной кристаллизации для выращивания кристаллических пластин на основе твердых растворов теллурида висмута. Полученные пластины затем разрезают на части в направлении, перпендикулярном к их базовым поверхностям. При этом обеспечивается высокая механическая прочность, но имеется существенная разориентация плоскостей спайности. Этот метод получил развитие в работе [9], в которой предложен способ выращивания методом направленной кристаллизации кристаллической пластины с более совершенной кристаллической структурой, имеющей меньшие углы разориентации плоскостей спайности за счет более эффективного управления ориентацией плоскостей спайности как на стадии зарождения кристаллов, так и в процессе роста.

Прикладные аспекты исследования включали следующее:

- поиск новых научно–обоснованных подходов для усовершенствования конструкции ростового узла и выбора более высокоскоростных режимов охлаждения, обеспечивающих бездендритную кристаллизацию расплава теллурида висмута;

- выявление потенциальных негативных теплофизических факторов, связанных с радиационно–кондуктивным теплообменом в объеме ростового узла и конвективно–кондуктивным теплообменом в отдельной ростовой кассете, которые влияют на процесс кристаллизации, ТЭ и прочностные свойства выращиваемых пластин теллурида висмута.

Эмпирические исследования, включавшие выращивание пластин и исследования структуры, ТЭ и механических свойств, были проведены ранее в работе [10]. В работе [11] на основе математического

моделирования выполнен сравнительный анализ двух основных технологических подходов для получения ТЭ материалов на основе теллурида висмута: равноканального углового прессования [12] и кассетной кристаллизации методом Бриджмена. Рассмотрено влияние конструктивных особенностей и температурных режимов на процессы пластического формования и кристаллизации.

Математическое моделирование процесса кристаллизации рассмотрено в работе [13] с учетом фазовых изменений, согласно фазовой диаграмме многокомпонентного материала в твердой и жидкой фазах. При этом предполагалось, что проницаемость двухфазной зоны изотропна и зависит не только от ее пористости, но и от геометрии пористой среды. В частности, путем введения некоего эмпирического параметра задавалось расстояние между ветвями дендритов и использовалась известная формула Козени–Кармана по аналогии между пористой средой и системой параллельных проводящих капиллярных каналов [14].

Основой методического подхода в данной работе является математическое моделирование тепловых процессов, происходящих в процессе кассетной кристаллизации. С этой целью разработаны математические модели. Одна из них учитывает особенности тепловых процессов во всем объеме теплового узла, другие отвечают за тепловые и массообменные процессы в отдельной кассете.

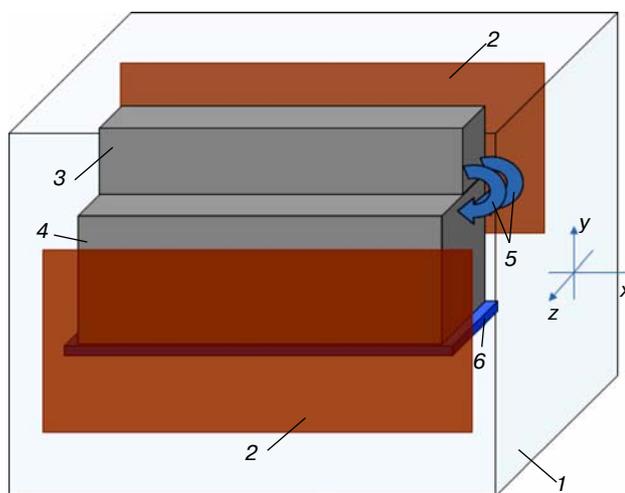


Рис. 1. Функциональная схема теплового узла для кассетного метода Бриджмена, использованная для разработки глобальной тепловой модели:

1 — водоохлаждаемая камера; 2 — резистивный нагреватель; 3 — камера для плавления и конвективной гомогенизации исходной смеси; 4 — камера с кристаллизационными кассетами; 5 — трубки для переливания расплава из плавильной камеры в кассеты кристаллизационной камеры; 6 — охлаждаемая плита

Fig. 1. Functional schematic of heating unit for cassette Bridgman method used for global thermal model development:

(1) water–cooled chamber, (2) resistive heater, (3) charge melting and convective homogenization chamber, (4) chamber with crystallization cassettes, (5) tubes for melt supply from melting chamber to crystallization chamber cassettes and (6) cooled plate

Схема теплового узла кассетного метода [8, 9] представлена на рис. 1. Согласно этой схеме, в водоохлаждаемой камере 1 в продольном направлении размещены пластины резистивного нагревателя 2. Между пластинами нагревателя находится верхняя камера 3 для плавления и конвективной гомогенизации исходной смеси, которая соединена с камерой 4, содержащей кристаллизационные кассеты. Через трубки 5 расплав одноразово переливается из плавильной камеры в кристаллизационные кассеты, которые расположены на массивной охлаждаемой металлической плите 6, лежащей на дне водоохлаждаемой камеры 1. После слива расплава в кристаллизационных кассетах возникает вертикальный градиент температуры, кристаллизация в кассетах начинается за счет понижения мощности резистивного нагревателя. Темп понижения мощности определяет скорость кристаллизационного процесса и подлежит оптимизации для обеспечения нужного качества кристаллической пластины. Эту математическую модель, учитывающую полную

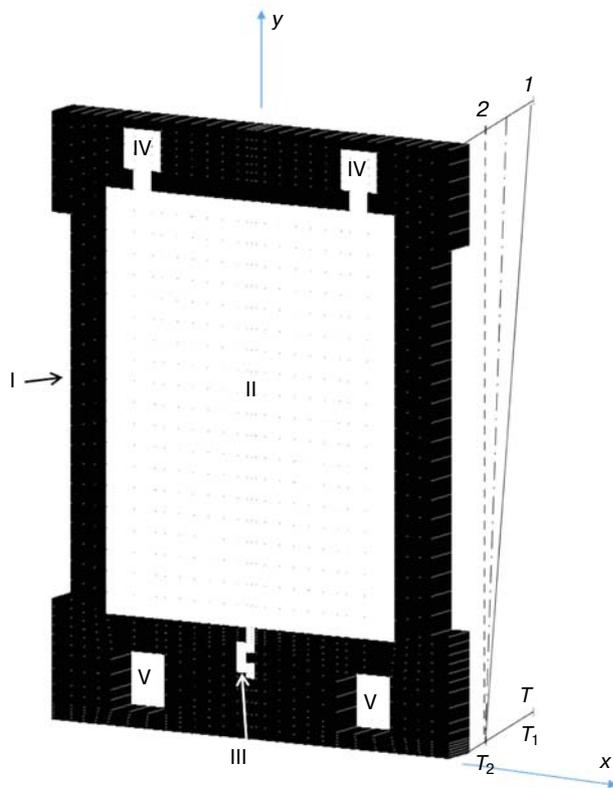


Рис. 2. Схема кассеты: I — графитовый корпус; II—IV — полости с кристаллизующимся материалом (основной объем II, полость для зародыша кристалла III, каналы для заливки расплава IV); V — отверстия для сборки кассет в блоки. T_1 , T_2 — начальная и конечная температуры, соответствующие показанным линейным температурным профилям на боковой стенке кассеты в начале, середине и конце процесса кристаллизации

Fig. 2. Cassette schematic: I graphite case, II—IV cavities with crystallizing material (main volume II, crystal seed cavity III and melt pouring channels IV) and V mounting holes for cassette assembly into units. T_1 and T_2 are the initial and final temperatures corresponding to illustrated linear temperature profiles for cassette side wall at early, middle and final crystallization stages

геометрию теплового узла, целесообразно использовать для расчета тепловых граничных условий, которые задаются в другой более простой геометрической модели для отдельной кассеты.

Схема модели для тепловых и массообменных процессов в отдельной кассете представлена на рис. 2. Кассета состоит из графитового корпуса I, в котором имеется ряд полостей: основная полость с кристаллизующимся расплавом II, полость для затравки кристалла III, каналы для заливки расплава IV и отверстия для сборки кассет в блоки V. Габаритные размеры отдельной кассеты ($x \times y \times z$): $4,4 \times 6 \times 1,3 \text{ см}^3$.

Исходный расплав заполняет кассету между двумя узкими пластинами из графита, вдоль которых создают градиент температур. Преимущество этого метода заключается в том, что возможно использовать одновременно большое количество целевых прослоек между графитовыми пластинами и тем самым получать большое количество ТЭ-пластин за один процесс кристаллизации. Поликристаллы, получаемые таким способом, обладают более высокой механической прочностью, чем монокристаллы, при этом их электрофизические свойства близки к монокристаллам [9]. В ходе процесса можно управлять скоростью кристаллизации за счет регулирования градиента температуры, что, в свою очередь, влияет на форму фронта кристаллизации (ФК). Экспериментально установлено, что плоский фронт приводит к текстуре, наиболее эффективной с точки зрения анизотропии структуры теллурида висмута. Однако значительное искривление ФК вызывает существенную разориентацию зерен получаемого поликристалла.

Ниже представлены результаты разработки теоретико-методического подхода для анализа процессов тепломассопереноса при кассетной кристаллизации. Этот подход был реализован в виде трех математических моделей, используемых в сопряжении по ключевым входным-выходным параметрам: кондуктивно-радиационного теплообмена для всей конструкции теплового узла, кондуктивно-конвективного теплообмена в ростовой кассете и конвективного массообмена в двухкомпонентном расплаве висмута и теллура. Программная реализация этих математических моделей была выполнена на основе методов конечных разностей и конечных элементов с использованием программного комплекса CrystmoNet [15].

Моделирование тепловых процессов в объеме ростового узла

Трехмерная модель ростового узла разработана на основе метода конечных элементов. Схема и основные конструктивные элементы ростового узла приведены на рис. 3.

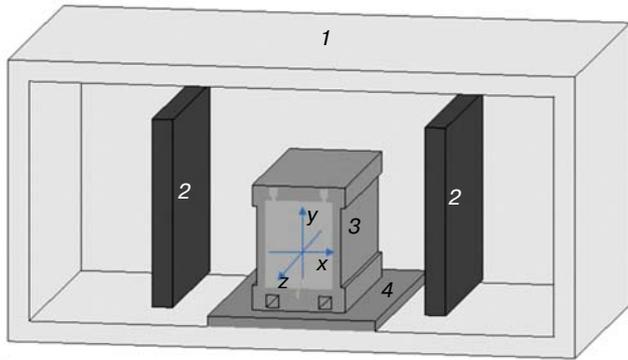


Рис. 3. Расчетная модель теплового узла:
1 — водоохлаждаемая стальная камера; 2 — нагреватель; 3 — кассетный блок; 4 — массивная стальная плита
Fig. 3. Calculated heating unit model: (1) water-cooled steel chamber, (2) heater, (3) cassette unit and (4) massive steel plate

Геометрия расположения элементов конструкции достаточно сложная. В тепловом узле радиационный нагрев блока кассет от резистивного нагревателя играет значительную роль. В его комплектацию обычно входит ряд материалов, отличающихся своими теплофизическими свойствами (таблица). Теплофизические свойства взяты из работ [16—18]. Температуры солидуса $T_s = 863$ К и ликвидуса $T_l = 865$ К выбраны по диаграмме состояния системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ [19].

Пластины нагревателя 2 излучают тепло к кассетному блоку 3. Тепло кондуктивно стекает на лежащую под кассетами металлическую подставку. Весь этот нагревательный узел находится в замкнутой камере 1, внешняя граница оболочки которой поддерживается на уровне комнатной температуры за счет постоянной циркуляции воды в этой оболочке.

Габаритные размеры компонент теплового узла ($x \times y \times z$) следующие: камера $27 \times 13,5 \times 14$ см³; нагреватель $1 \times 9 \times 9$ см³; кассетный блок $4,4 \times 6 \times 10$ см³; стальная плита $8 \times 0,5 \times 14$ см³.

Теплофизические параметры компонент теплового узла, включая расплавленную (l) и кристаллическую (s) фазы теллурида висмута [16—18] [Thermophysical parameters of heating unit components including melt (l) and crystal (s) bismuth telluride phases]

Материал	ρ , кг/м ³	λ , Вт/(м·К)	C_p , Дж/(кг·К)	ϵ
Сталь (1, 4)	8000	15,0	500	0,15
Графит (2, 3)	2000	73,4	1500	0,8
Кристалл (s)	7690	2,9	173	—
Расплав (l)	7850	6,3	179	—

Обозначения: ρ — плотность; λ — теплопроводность; C_p — теплоемкость; ϵ — коэффициент черноты; 1—4 — номера компонент теплового узла на рис. 3.

Численное моделирование в этом случае сводится к решению уравнения теплопереноса в сложной геометрической области теплового узла с учетом его компонент с разными теплофизическими свойствами и в сопряжении с расчетом процессов радиационного теплообмена и кристаллизации.

Уравнения теплопереноса имеет вид

$$\rho_i C_i^p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(\lambda_i \nabla T). \quad (1)$$

Здесь индекс «i» указывает на соответствующую компоненту теплового узла (см. рис. 3 и параметры для расчета в таблице).

При этом предполагается, что кристаллизация расплава происходит в интервале между температурами ликвидуса T_l и солидуса T_s . Наличие интервала $\Delta T = T_l - T_s$ означает то, что ФК представляет собой двухфазную зону, состоящую из кристаллической фазы и расплава. Это учитывается введением в уравнение теплопроводности (1) наряду с объемным источником тепла в резистивном нагревателе Q_H дополнительного источника тепла в кристаллизующемся материале

$$Q = \rho_s L \frac{\partial \phi}{\partial t}.$$

Здесь $L = 1,35 \cdot 10^5$ Дж/кг — скрытая теплота плавления; ϕ — объемная доля твердой фазы в элементе двухфазной зоны, которая определяется кинетикой роста кристаллов. Однако в данном случае переохлаждение расплава невелико и ϕ определяется по равновесной диаграмме состояния расплава с учетом тождественного преобразования

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial \phi}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (2)$$

В практических расчетах используют:

$$-\frac{\partial \phi}{\partial T} = \frac{1}{T_l - T_s}, \text{ что позволяет ввести «эффективную»}$$

теплоемкость, с помощью которой реализуется схема «сквозного» счета в жидкой, двухфазной и твердой частях материала по уравнению (1):

$$C_{ef}^p(T) = \begin{cases} C_l^p(T), & T > T_l; \\ C_s^p(T_c) + \frac{L}{(T_l - T_s)}, & T_s < T < T_l; \\ C_s^p(T), & T < T_s. \end{cases} \quad (3)$$

Граничные условия на твердых поверхностях ставятся следующим образом. Полагается, что на внешней поверхности корпуса теплового узла $T = T_0$, где T_0 — температура контура водяного охлаждения, обычно поддерживаемая при комнатной температуре 300 К. На общей поверхности соприкосновения двух материалов, в том числе с разными

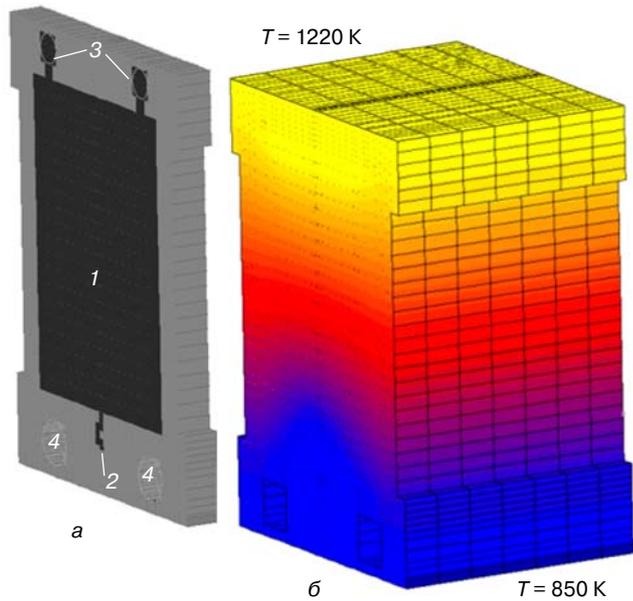


Рис. 4. Тепловое поле в блоке кассет:
 а — схема кристаллизационной кассеты (1 — область кристаллизуемого материала; 2 — место затравочного кристалла; 3 — отверстия для заливки расплава; 4 — отверстия для крепления кассет);
 б — изотермы в блоке из 7 кассет в начале кристаллизационного процесса

Fig. 4. Thermal field in cassette unit:
 (a) crystallization cassette schematic ((1) crystallizing material zone, (2) seed zone, (3) melt pouring hole and (4) cassette mounting holes); (b) isothermal curves for 7-cassette unit at crystallization beginning

коэффициентами теплопроводности, выполняется условие баланса теплового потока.

Внутренние открытые поверхности элементов теплового узла включаются в радиационные кюветы, для которых выполняется условие теплового баланса в виде

$$-(\lambda_k \nabla T_k) \times n = \alpha(T_k - T_o) + \epsilon_k \sigma(T_k^4 - T_{e,k}^4),$$

где предполагаются два механизма теплообмена на поверхности k , имеющей температуру T_k и принадлежащей материалу с теплопроводностью λ_k :

– конвективная теплопередача с коэффициентом поверхностного теплообмена α из внешней среды, имеющей температуру T_o ;

– радиационный теплообмен этой поверхности k с «видимыми» окружающими поверхностями радиационной кюветы.

Здесь ϵ_k — коэффициент черноты поверхности k ; σ — постоянная Стефана—Больцмана; $T_{e,k}$ — эффективная радиационная температура среды для этой поверхности.

Результаты расчетов позволили выявить особенности тепловых процессов, в частности установить роль конструктивных факторов (взаимного расположения и размеров компонентов теплового узла).

Рассмотрим особенности теплового поля в начале и конце процесса выращивания.

Согласно схеме, приведенной на рис. 2, в начальный момент исходный расплав полностью заполняет полости II, III, IV в условиях поддержания заданного вертикального градиента температуры при минимальной температуре на дне и максимальной на верхней поверхности кассеты. Охлаждение кассетного блока происходило путем снижения тепловой мощности нагревателя.

На рис. 4 приведено тепловое поле в блоке кассет. Кассетный блок расположен таким образом, что тепловая радиация от нагревателя направлена на его боковую поверхность ($y \times z$). Торцевые поверхности ($x \times y$) обращены к водоохлаждаемой стенке камеры. Поэтому центральная часть кассетного блока оказывается менее прогретой, что можно заметить по значительному искривлению (вверх) изотерм в центре. Можно также отметить, что такое расположение кассетного блока создает неодинаковые тепловые условия для кассет, расположенных в центре и по краям кассетного блока. На практике это подтверждается различным качеством пластин, выращенных в центральных и краевых кассетах [20].

Процесс начинается с заливки расплава во внутренний объем кассеты при температуре 900 К. Начальная температура на нагревателе достигает 1300 К, что соответствует мощности нагревателя $Q_H = 9$ кВт. На рис. 5, а приведены картины изотерм в тепловом узле и кассетном блоке, анализ которых показал, что центральная часть кассеты более существенно нагрета по сравнению с боковой и дон-

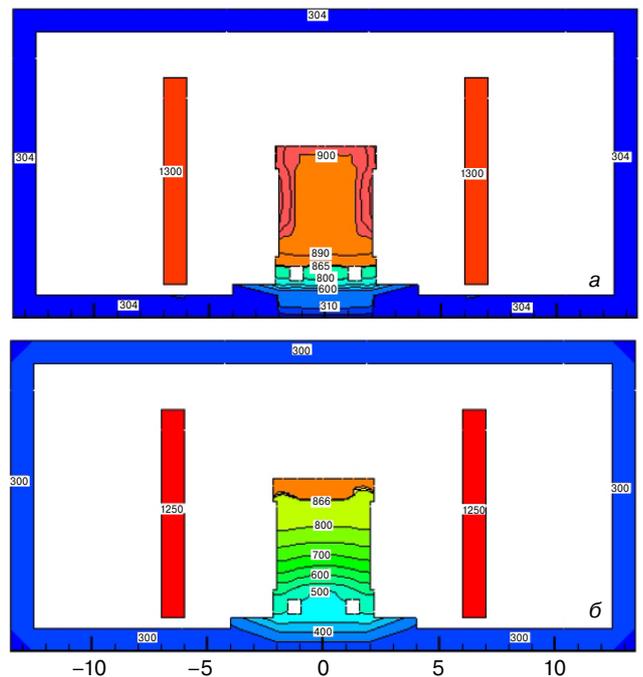


Рис. 5. Изотермы в тепловом узле и кассетном блоке при мощности нагревателя 9 (а) и 7 (б) кВт. Температура ФК — 865 К

Fig. 5. Isothermal curves in heating unit and cassette unit for heater power of (a) 9 and (б) 7 W. Crystallization front temperature 865 K

ной поверхностями. Соприкосновение дна кассеты с массивной плитой, лежащей на водоохлаждаемом дне камеры, поддерживает ФК (865 К) практически плоским. Такое охлаждение кассеты не позволяет расплавить кристаллическую затравку в полости III (см. рис. 2).

В конце процесса температура нагревателя снижается до 1250 К, что соответствует уменьшению мощности нагревателя до $Q_H = 7$ кВт. Изотерма 865 К, соответствующая ФК, имеет W-образную форму с небольшой стрелой прогиба в кристалл (рис. 5, б).

Моделирование тепловых процессов в отдельной кассете

Для отдельной кассеты, которая показана на рис. 2, также, как в расчетах для теплового узла, предполагается, что между кристаллом (твердой фракцией) и расплавом (жидкой фракцией) существует промежуточная фракция — область кристаллизации при значениях температуры T , больших температуры солидуса $T_s = 863$ К и меньших температуры ликвидуса $T_l = 865$ К. В уравнении теплопроводности (1) также учитывается выделе-

ние скрытой теплоты кристаллизации: $Q = \rho_s L \frac{\partial \varphi}{\partial t}$,

где объемная доля твердой фазы в двухфазной зоне задается следующим линейным соотношением:

$$\varphi = \frac{T - T_s}{T_l - T_s}.$$

В расплаве уравнение теплопереноса записывается с учетом тепловой конвекции в виде:

$$\rho_l C_l^p \left[\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)T \right] = \lambda_l \Delta T, \quad (4)$$

Для определения вектора скорости \mathbf{V} и давления p в расплаве висмута (Bi) решаются уравнения Навье—Стокса и неразрывности с учетом гравитационной тепловой конвекции в приближении Буссинеска:

$$\frac{\partial \mathbf{V}}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)\mathbf{V} = -\frac{1}{\rho_l} \nabla p + \frac{\mu}{\rho_l} \Delta \mathbf{V} + g\beta_T T, \quad (5)$$

$$\operatorname{div} \mathbf{V} = 0 \quad (6)$$

где g — вектор гравитации; β_T — коэффициент теплового расширения; μ — коэффициент динамической вязкости расплава.

Совместно с уравнениями (5) и (6) решается уравнение для переноса теллура (Te):

$$\frac{\partial M}{\partial t} + (\mathbf{V}\nabla)M = D\Delta M, \quad (7)$$

где $M = \rho_l C$ — концентрация Te в расплаве [кг/м³]; C — относительная масса Te на 1 кг расплава. Для

расчета задаются следующие граничные условия для искомых распределений скорости и концентраций: на верхней границе кассеты движение расплава отсутствует, но задается концентрация $Te\ C = C_{e0}$; на боковых поверхностях кассеты движение расплава отсутствует и задается нулевой поток Te; на ФК движение расплава отсутствует и перенос Te учитывается следующим соотношением баланса масс:

$$\rho_l D \frac{\partial C}{\partial n} = R(\rho_s - C_e \rho_l), \quad (8)$$

где R — скорость ФК по нормали n к фронту кристаллизации. Параметры для расчета массообмена в системе кристалл—расплав приведены ниже.

Параметры массообмена для раствор—расплава Bi—Te

Динамическая вязкость расплава Bi, μ , кг/(м · с)	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Теплоемкость кристалла Bi, C_s^p , Дж/(кг · К)	127
Теплоемкость расплава Bi, C_l^p , Дж/(кг · К)	141
Теплопроводность расплава Bi, λ_l , Вт/(м · К)	13
Теплопроводность кристалла Bi ₂ Te ₃ , λ_s , Вт/(м · К)	2,9
Коэффициент теплового расширения расплава Bi, β_T , К ⁻¹	$2,8 \cdot 10^{-4}$
Коэффициент диффузии Te в расплаве Bi, D , м ² /с	$5,4 \cdot 10^{-10}$
Плотность расплава Bi, ρ_l , кг/м ³	10270
Плотность кристалла Bi ₂ Te ₃ , ρ_s , кг/м ³	7690
Равновесная концентрация Te на ФК, C_e	0,5
Начальная концентрация Te в расплаве Bi, C_{e0}	0,7

Вопросы увеличения скорости кристаллизации расплава в кассете являются актуальными, так как это повышает производительность ростового процесса. Однако на практике попытки значительного ускорения процесса сопровождаются нарушением теплового баланса в ростовой кассете, что приводит к существенному искривлению ФК и дендритному росту. В идеальном случае при охлаждении кассеты всегда должен сохраняться устойчивый вертикальный температурный градиент с постепенным его уменьшением. Это необходимо для отсутствия интенсивной конвекции в расплаве, что обеспечивает поддержание плоского или близкого к нему ФК.

Конвективная модель была реализована в двумерном случае. Граничные условия задавались из трехмерной радиационно—кондуктивной модели. Применительно к условиям нагрева кассетного блока (см. рис. 4) были рассчитаны тепловые поля в отдельной кассете в начале и конце процесса кристаллизации (рис. 6). На рис. 6, а можно заметить существенную выпуклость ФК в сторону расплава, которая в течение процесса значительно сглаживается (рис. 6, б). Устойчивый вертикальный тем-

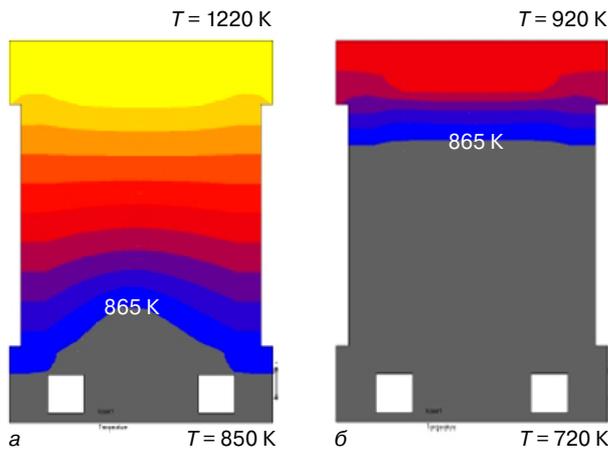


Рис. 6. Расчетные тепловые поля в начале (а) и конце (б) процесса кристаллизации в условиях вертикально устойчивой температурной стратификации, обеспечивающей кондуктивный механизм теплообмена

Fig. 6. Calculated thermal fields (a) in the beginning and (б) at the end of crystallization for stable vertical temperature stratification providing for conduction heat exchange mechanism

пературный градиент сохранялся на всех стадиях процесса кристаллизации (см. на рис. 2, профили температуры 1—2). Таким образом, в условиях устойчивого вертикального градиента температуры и отсутствия конструктивной и тепловой асимметрии в течение всего ростового процесса конвекция расплава практически подавлена, и распределение изотерм соответствует кондуктивному теплообмену в расплаве.

Однако ситуация кардинально изменяется при наличии тепловой асимметрии, вызванной значительно неоднородным охлаждением массивной пластины, на которой закреплена кассета. Проведенное математическое моделирование позволило выявить особенности такой тепловой ситуации. В случае подобного охлаждения форма вихрей становится неодинаковой, наиболее значительный вихрь обтекает ФК с достаточно большой скоростью $\sim 0,034$ см/с (рис. 7, а), что ведет к искривлению ФК (см. рис. 7, б, изотерма $T = 865$ К).

Другой фактор, вызывающий конвективное движение в расплаве, связан с неоднородным по вертикали нагревом кассеты. При медленном охлаждении, соответствующем скорости перемещения ФК $R = 0,15$ мм/мин, возникают симметричные вихревые структуры, и реализуется слабый конвективный режим (рис. 8, а), обеспечивающий слегка выпуклый в расплав ФК (рис. 8, б).

Рис. 9. Вихревые структуры (а) и изотермы (б) в условиях неустойчивой вертикальной температурной стратификации, вызывающей интенсивные асимметричные вихревые течения расплава при быстром охлаждении кассеты со скоростью $V = 1,2$ мм/мин

Fig. 9. (a) Vortex structures and (б) isothermal curves in the beginning of crystallization for unstable temperature stratification leading to intense asymmetrical vortices in melt during rapid cassette cooling at $V = 1.2$ mm/min

Однако в технологических условиях делаются попытки быстрого охлаждения кассеты за счет резкого снижения тепловой мощности нагревателя.

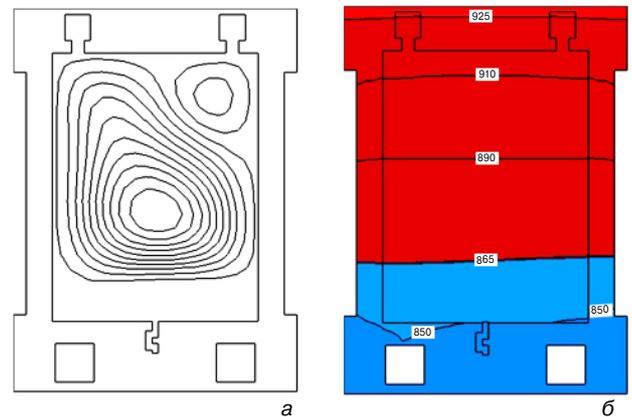


Рис. 7. Вихревые структуры (а) и изотермы (б) в начале кристаллизации в условиях неустойчивой температурной стратификации, вызывающей конвекцию при неоднородном охлаждении дна кассеты

Fig. 7. (a) Vortex structures and (б) isothermal curves in the beginning of crystallization for unstable temperature stratification leading to convection during inhomogeneous cassette bottom cooling

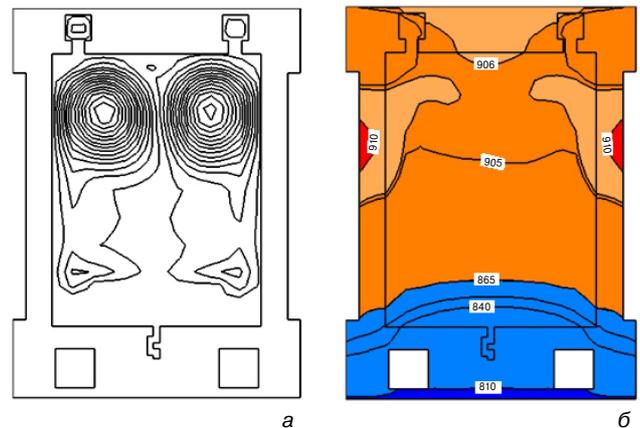
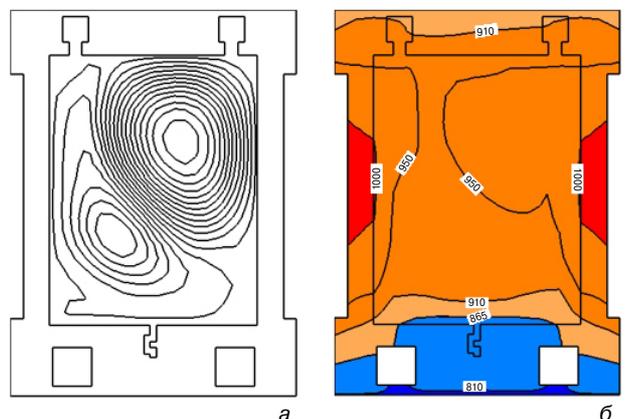


Рис. 8. Вихревые структуры (а) и изотермы (б) в условиях неустойчивой вертикальной температурной стратификации, вызывающей симметричные и слабые конвективные движения расплава при медленном охлаждении кассеты со скоростью $V = 0,15$ мм/мин

Fig. 8. (a) Vortex structures and (б) isothermal curves in the beginning of crystallization for unstable temperature stratification leading to weak symmetrical convection in melt during slow cassette cooling at $V = 0.15$ mm/min



На практике это фиксируется в существенном искривлении ФК и возникновении дендритного роста. Расчеты показали, что это связано с появлением неустойчивого вертикального температурного градиента, который приводит к возникновению асимметричных вихревых движений. При быстром охлаждении ($R = 1,2$ мм/мин) небольшая конструктивная неоднородность в кассете вызывает асимметрию вихрей и изотерм (рис. 9). Вихревая асимметрия вызвана малыми конструктивными отличиями кассеты справа и слева. Возникающая интенсивная конвекция значительно изменяет тепловое поле как в объеме расплава, так и вблизи ФК.

При $R = 6$ мм/мин влияние конвекции в расплаве делает существенно неоднородным объемное распределение T_e и значительно большим его поток в кристалл (рис. 10). При температуре $T = 865$ К заметно существенное понижение концентрации T_e , что нарушает требуемый состав раствора–расплава для кристаллизации соединения Bi_2Te_3 , согласно диаграмме состояния [19].

Для сравнения на рис. 11, а показаны радиальные распределения T_e на ФК, из которых следует, что только при небольших скоростях кристаллизации $R = 0,3$ мм/мин наблюдается радиально-однородное распределение T_e . Напротив, при больших на порядок значениях R радиальные изменения его концентрации становятся существенными. Количественный рост относительной величины радиальной неоднородности концентрации T_e при повышении R показан на рис. 11, б. Таким образом, в результате конвекции возникает значительная радиальная неоднородность в распределении теллура.

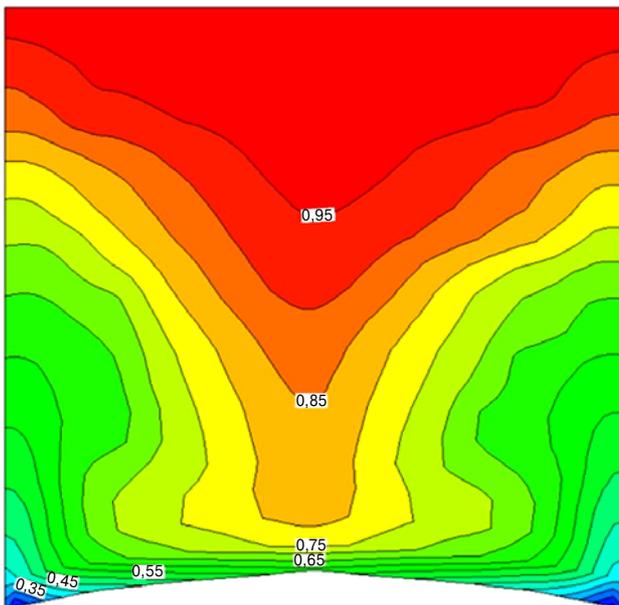


Рис. 10. Изолинии концентрации T_e C/C_{e0} в объеме кассеты при устойчивой температурной стратификации, но при высокой скорости кристаллизации $R_3 = 6$ мм/мин

Fig. 10. C/C_{e0} T_e concentration isocontours in cassette volume for stable temperature stratification and high crystallization rate $R_3 = 6$ mm/min

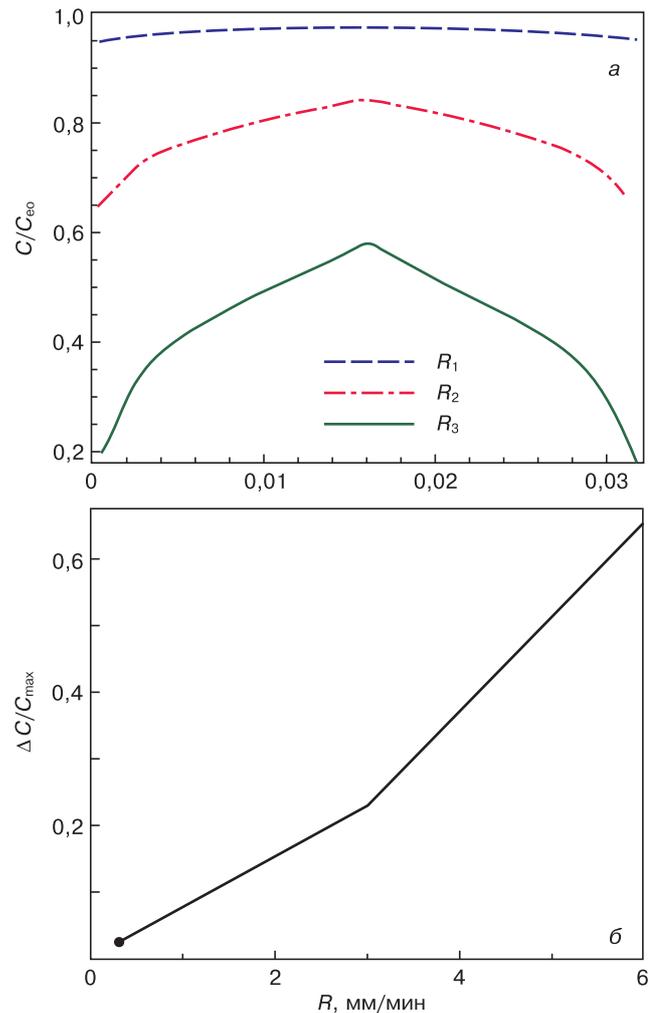


Рис. 11. Распределения концентрации T_e : а — радиальные профили C/C_{e0} вдоль ФК при различных скоростях кристаллизации ($R_1 = 0,3$, $R_2 = 3$, $R_3 = 6$ мм/мин); б — максимальная радиальная неоднородность $\Delta C/C_{max}$ на ФК в зависимости от скорости кристаллизации R

Fig. 11. T_e concentration profiling: (a) radial C/C_e profiles along crystallization front for different crystallization rates ($R_1 = 0.3$, $R_2 = 3$ and $R_3 = 6$ mm/min); (b) maximum radial $\Delta C/C_{max}$ inhomogeneity at crystallization front as a function of crystallization rate R

Нарушение состава раствора–расплава вблизи ФК может являться одной из причин неустойчивости формирования кристаллической фазы теллурида висмута.

Заключение

Получили развитие математические модели для модификации метода Бриджмена в виде процесса кассетной кристаллизации.

Применение модели кондуктивно–радиационного теплообмена для всей конструкции теплового узла позволило провести параметрические расчеты, на основе которых проанализировано влияние всех компонентов его конструкции, их расположения и температуры на условия теплообмена на границах кассетного блока. На основе кондуктивно–

конвективной модели в ростовой cassette определено, что асимметрия конструкции и граничных тепловых условий, а также неустойчивый вертикальный градиент температуры приводят к возникновению конвективных вихрей и существенному отклонению формы ФК от плоской.

Расчеты по модели конвективного массообмена показали, что повышение на порядок скорости кристаллизации расплава значительно увеличивает поток теллура в кристалл, тем самым существенно изменяя состав расплава вблизи ФК и, таким образом, являясь потенциальной причиной начала дендритного роста.

Достоверность результатов расчетов проверена на ряде тестов, в которых анализировалось влияние тепломассопереноса на форму ФК при скоростях охлаждения cassette, соответствующих данным процессов по выращиванию поликристаллов теллурида висмута.

Библиографический список

1. Winkler M., Liu X., König J. D., Buller S., Schürmann U., Kienle L., Bensch W., Böttner H. Electrical and structural properties of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 thin films grown by the nanoalloying method with different deposition patterns and compositions // *J. Mater. Chem.* 2012. Iss. 22. P. 11323—11334. DOI: 10.1039/C2JM30363A
2. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Наука—Физматлит, 2007. 416 с.
3. Zhang Z., Sharma P. A., Lavernia E. J., Yang N. Thermoelectric and transport properties of nanostructured Bi_2Te_3 by spark plasma sintering // *J. Mater. Res.* 2011. V. 26, Iss. 3. P. 475—484. DOI: 10.1557/jmr.2010.67
4. Scheele M., Oeschler N., Meier K., Kornowski A., Klinke Ch., Weller H. Synthesis and thermoelectric characterization of Bi_2Te_3 nanoparticles // *Adv. Funct. Mater.* 2009. V. 19, Iss. 21. P. 3476—3483. DOI: 10.1002/adfm.200901261
5. Zakeri M., Allahkarami M., Kavei Gh., Khanmohammadian A., Rahimpour M. R. Synthesis of nanocrystalline Bi_2Te_3 via mechanical alloying // *J. Mater. Proc. Technol.* 2009. V. 209, Iss. 1. P. 96—101. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.01.027
6. Jae-Taek Im. Grain refinement and texture development of cast BiSb alloy via severe plastic deformation. Diss. Yeung-nam University (Korea), 2007. 113 p.
7. Пат. 2160484 (РФ). Литая пластина, изготовленная из термоэлектрического материала / Ю. М. Белов, Н. Маекава, 2000.
8. Пат. 2181516 (РФ). Полупроводниковое длинномерное изделие для термоэлектрических устройств / Ю. М. Белов, М. П. Волков, С. М. Манякин, 2002.
9. Пат. 2402111 (РФ). Кристаллическая пластина, прямоугольный брусок, компонент для производства термоэлектрических модулей и способ получения кристаллической пластины / Ю. М. Белов, В. Ф. Пономарев, А. В. Тельшев, Д. Г. Рябинин, 2010.
10. Демченко В. Д., Воронин А. И., Табачкова Н. Ю., Бублик В. Т., Пономарев В. Ф. Структура пластин твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$, полученных кристаллизацией в плоской полости методом Бриджмена // *Физика и техника полупроводников.* 2017. Т. 51, № 8. С. 1064—1067. DOI: 10.21883/FTP.2017.08.44789.58
11. Bogomolov D. I., Bublik V. T., Verezub N. A., Prostomolotov A. I., Tabachkova N. Yu. Study of the plastic formation in the production of thermoelectric material based on bismuth telluride // *Russ. Microelectron.* 2018. V. 47, N 8. P. 566—574. DOI: 10.1134/S1063739718080048
12. Простомолотов А. И. Сравнительный анализ методов пластического формования и кристаллизации при получении термоэлектрических материалов на основе халькогенидов // *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки.* 2018. Т. 23, № 122. С. 223—226. DOI: 10.20310/1810-0198-2018-23-122p-223-226
13. Ганина С. М., Гинкин В. П., Буденкова О. Н., Саади Б., Ашани Л., Фотрель И. Моделирование кристаллизации бинарных расплавов на примерах численного и экспериментального бенчмарков // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Математическое моделирование физических процессов.* 2012. Вып. 3. С. 45—56.
14. Ahmad N., Rappaz J., Desbiolles J.-L., Jalanti T., Rappaz M., Combeau H., Lesoult G., Stomp C. Numerical simulation of macrosegregation: a comparison between finite volume method and finite element method predictions and a confrontation with experiments // *Metall. and Mat. Trans. A.* 1998. V. 29, N 2. P. 617—630. DOI: 10.1007/s11661-998-0143-9
15. Prostomolotov A. I., Ilyasov H. H., Verezub N. A. *Crystmo-Net* remote access code for Czochralski crystal growth modelling // *Science and Technology.* 2013. V. 3, N 2A. P. 18—25. URL: <http://article.sapub.org/10.5923.s.scit.201301.04.html>
16. Магомедов Я. Б., Гаджиев Г. Г., Омаров З. М. Температурная зависимость теплопроводности и электропроводности Bi_2Te_3 и его расплава // *Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы.* 2013. № 9. С. 1—5.
17. Глазов В. М. Жидкие полупроводники. М.: Наука, 1967. 246 с.
18. Пашинкин А. С., Михайлова М. С. Анализ термодинамических функций твердого теллурида висмута // *Известия вузов. Электроника.* 2015. Т. 20, № 2. С. 198—200.
19. Caillat T., Carle M., Perrin D., Scherrer H., Scherrer S. Study of the Bi-Sb-Te ternary phase diagram // *J. Phys. Chem. Solids.* 1992. V. 53, Iss. 2. P. 227—232. DOI: 10.1016/0022-3697(92)90049-J
20. Voronin A. I., Novitskii A. P., Ashim Y. Z., Inerbaev T. M., Tabachkova N. Yu., Bublik V. T., Khovaylo V. V. Exploring the origin of contact destruction in tetradymite-like-based thermoelectric elements // *Journal of Electronic Materials.* 2019. V. 48, N 4. P. 1932—1938. DOI: 10.1007/s11664-019-07029-5

Работа выполнена на вычислительной базе ИПМех РАН (тема № АААА-А20-120011690136-2) при поддержке гранта РФФИ № 18-02-00036.

Статья поступила в редакцию 1 октября 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoy tekhniki = *Materials of Electronics Engineering*. 2019, vol. 22, no. 3, pp. 179—189.
DOI: 10.17073/1609-3577-2019-3-179-189

Mathematical modeling the thermal processes during cassette crystallization of chalcogenides

A. I. Prostomolotov^{1,§}, N. A. Verezub¹

¹ *Ishlinsky Institute for Problems in Mechanics of the Russian Academy of Sciences, 101-1 Prospekt Vernadskogo, Moscow 119526, Russia*

Abstract. An original modification of the directed crystallization method is considered as a multi-cassette process, which has comparative simplicity and high productivity. The basis of this research was domestic patents and technological research carried out at the National University of Science and Technology MISIS. As a result, mathematical models of the multi-cassette method were developed that allow both a three-dimensional radiative — conductive analysis of thermal processes in the entire volume of the hot zone and a two-dimensional analysis of convective — conductive heat transfer in a separate cassette. The parametric calculations carried out on their basis were aimed to the identifying an influence of locations and sizes of the hot zone components to a thermal field in the cassette unit; the establishing an influence of vertical heat supply equability to the cassette unit and an influence of heating power decrease during the plate crystallization, as well as to the determining an influence of small cassette design distortions and violation of cooling uniformity in its bottom part on the occurrence of convection and asymmetrical thermal field. By means of the conductive–radiative heat transfer model for the entire hot zone there were carried out parametric calculations and it was analyzed an influence of hot zone components (their locations and temperatures) on the heat exchange conditions at the cassette unit boundaries. By means of the conductive–convective model for a cassette it was determined that the boundary thermal conditions asymmetry, as well as an unstable vertical temperature gradient, result in the convective vortices and a significant deviation of the crystallization front from a flat shape. The calculations with using the convective mass transfer model showed that an increase of the crystallization rate by an order significantly increases a tellurium flux into the crystal, thereby substantially changing a melt composition near crystallization front and, thus, being a potential cause of dendritic growth. The reliability of the calculation results was checked on a number of tests, in which the influence of heat and mass transfer on the crystallization front shape was analyzed at cassette cooling rates corresponding to the growth processes of bismuth telluride polycrystals.

Keywords: thermoelectrics, chalcogenides, directed crystallization, cassette method, mathematical modeling, melt, heat transfer, thermal radiation, convection

References

1. Winkler M., Liu X., König J. D., Buller S., Schürmann U., Kienle L., Bensch W., Böttner H. Electrical and structural properties of Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ thin films grown by the nanoalloying method with different deposition patterns and compositions. *J. Mater. Chem.*, 2012, no. 22, pp. 11323—11334. DOI: 10.1039/C2JM30363A
2. Gusev A. I. *Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii* [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies]. Moscow: Nauka–Fizmatlit, 2007, 416 p. (In Russ.)
3. Zhang Z., Sharma P. A., Lavernia E. J., Yang N. Thermoelectric and transport properties of nanostructured Bi₂Te₃ by spark plasma sintering. *J. Mater. Res.*, 2011, vol. 26, no. 3, pp. 475—484. DOI: 10.1557/jmr.2010.67
4. Scheele M., Oeschler N., Meier K., Kornowski A., Klinke Ch., Weller H. Synthesis and thermoelectric characterization of Bi₂Te₃ nanoparticles. *Adv. Funct. Mater.*, 2009, vol. 19, no. 21, pp. 3476—3483. DOI: 10.1002/adfm.200901261
5. Zakeri M., Allahkarami M., Kavei Gh., Khanmohammadian A., Rahimipour M. R. Synthesis of nanocrystalline Bi₂Te₃ via mechanical alloying. *J. Mater. Proc. Technol.*, 2009, vol. 209, no. 1, pp. 96—101. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2008.01.027
6. Jae-Taek Im. Grain refinement and texture development of cast BiSb alloy via severe plastic deformation. Diss. Yeung-nam University (Korea), 2007, 113 p.
7. Pat. 2160484 (RF). *Litaya plastina, izgotovlennaya iz termoelektricheskogo materiala* [Cast plate made of thermoelectric material]. Yu. M. Belov, N. Mayekava, 2000. (In Russ.)

8. Pat. 2181516 (RF). *Poluprovodnikovoye dlinnomernoye izdeliye dlya termoelektricheskikh ustroystv* [Semiconductor lengthy product for thermoelectric devices]. Yu. M. Belov, M. P. Volkov, S. M. Manyakin, 2002. (In Russ.)

9. Pat. 2402111 (RF). *Kristallicheskaya plastina, pryamougol'nyy brusok, komponent dlya proizvodstva termoelektricheskikh moduly i sposob polucheniya kristallicheskoy plastiny* [Crystal plate, rectangular block, component for the production of thermoelectric modules and a method for producing a crystal plate]. Yu. M. Belov, V. F. Ponomarev, A. V. Telyshev, D. G. Ryabinin, 2010. (In Russ.)

10. Demcheglo V. D., Voronin A. I., Tabachkova N. Y., Bublik V. T., Ponomaryov V. F. Structure of Bi₂Se_{0.3}Te_{2.7} alloy plates obtained by crystallization in a flat cavity by the Bridgman method. *Semiconductors*, 2017, vol. 51, no. 8, pp. 1021—1023. DOI: 10.1134/S1063782617080085

11. Bogomolov D. I., Bublik V. T., Verezub N. A., Prostomolotov A. I., Tabachkova N. Yu. Study of the plastic formation in the production of thermoelectric material based on bismuth telluride. *Russ Microelectron.*, 2018, vol. 47, no. 8, pp. 566—574. DOI: 10.1134/S1063739718080048

12. Prostomolotov A. I. C comparative analysis of the methods of plastic forming and crystallization at the production of thermoelectric materials on the basis of halcogenides. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennye i tekhnicheskije nauki*, 2018, vol. 23, no. 122, pp. 223—226. (In Russ.). DOI: 10.20310/1810-0198-2018-23-122p-223-226

13. Ganina S. M., Ginkin V. P., Budenkova O. N., Saadi B., Ashani L., Fotrel I. Modeling of crystallization of binary melts using examples of numerical and experimental benchmarks. *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki. Ser. Matematicheskoe modelirovanie fizicheskikh protsessov*, 2012, no. 3, pp. 45—56. (In Russ.)

14. Ahmad N., Rappaz J., Desbiolles J.-L., Jalanti T., Rappaz M., Combeau H., Lesoult G., Stomp C. Numerical simulation of macrosegregation: a comparison between finite volume method and finite element method predictions and a confrontation with experiments. *Metall. and Mat. Trans. A*, 1998, vol. 29, no. 2, pp. 617—630. DOI: 10.1007/s11661-998-0143-9

Information about authors:

Anatoly I. Prostomolotov^{1,§}: Dr. Sci. (Eng.), Associate Professor, Leading Researcher (prostoa@ipmnet.ru); **Nataliya A. Verezub**¹: Cand. Sci. (Phys.–Maht.), Associate Professor, Senior Researcher (verezub@ipmnet.ru)

§ Corresponding author

15. Prostomolotov A. I., Ilyasov H. H., Verezub N. A. *CrystmoNet* remote access code for Czochralski crystal growth modeling. *Science and Technology*, 2013, vol. 3, no. 2A, pp. 18—25. URL: <http://article.sapub.org/10.5923.s.scit.201301.04.html>

16. Magomedov Ya. B., Gadzhiev G. G., Omarov Z. M. Temperature dependence of the thermal conductivity and electrical conductivity of Bi_2Te_3 and its melt. *Fazovye perekhody, uporyadochennyye sostoyaniya i novyye materialy*, 2013, no. 9, pp. 1—5. (In Russ.)

17. Glazov V. M. *Zhidkiye poluprovodniki* [Liquid semiconductors]. Moscow: Nauka, 1967, 246 p. (In Russ.)

18. Pashinkin A. S., Mikhailova M. S. Analysis of thermodynamic functions of solid bismuth telluride. *Proceedings of Universities. Electronics*, 2015, vol. 20, no. 2, pp. 198—200. (In Russ.)

19. Caillat T., Carle M., Perrin D., Scherrer H., Scherrer S. Study of the Bi–Sb–Te ternary phase diagram. *J. Phys. Chem. Solids*, 1992, vol. 53, no. 2, pp. 227—232. DOI: 10.1016/0022-3697(92)90049-J

20. Voronin A. I., Novitskii A. P., Ashim Y. Z., Inerbaev T. M., Tabachkova N. Yu., Bublik V. T., Khovaylo V. V. Exploring the origin of contact destruction in tetradymite-like-based thermoelectric elements. *J. Electronic Materials*, 2019, vol. 48, no. 4, pp. 1932—1938. DOI: 10.1007/s11664-019-07029-5

Acknowledgments. *This work was performed on the computational base of IPMech RAS (topic No. AAAA-A20-120011690136-2) with the support of the RFBR grant No. 18-02-00036.*

Received October 1, 2019