

УДК 537



Горський П.В.

Горський П. В.,^{1,2} докт. фіз.-мат. наук

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна,
e-mail: anatysh@gmail.com;

²Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна e-mail: anatysh@gmail.com

РОЛЬ ЕЛЕМЕНТАРНИХ ПРОЦЕСІВ РОСТУ У ФОРМУВАННІ МОНОКРИСТАЛІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ

В статті шляхом розв'язання рівняння дифузії у просторі розмірів для переохолодженого розплаву показано, що велика швидкість росту монокристалів термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту у гексагональних площинах спайності у порівнянні зі швидкістю їх росту вздовж С-вісі зумовлена різкою відмінністю коефіцієнтів дифузії та самодифузії у цих матеріалах у гексагональній площині та перпендикулярно до неї. Встановлено також, що цим матеріалам притаманна анізотропія коефіцієнта поверхневого натягу на межі «тверда фаза – розплав», яка полягає в тому, що цей коефіцієнт у гексагональній площині істотно більше, ніж у перпендикулярному до неї напрямку. Таке співвідношення коефіцієнтів поверхневого натягу зумовлює так звану «безконкурентну» форму зародка твердої фази, за якої лише він здатен до поглинання матеріалу з розплаву і подальшого росту. Внаслідок цього затравка при вирощуванні таких кристалів у щільних контейнерах не потрібна, оскільки такою є затвердлий об'єм, утворений на початковій стадії кристалізації у найбільш холодній частині щільного контейнера. Незалежно від того, здійснюється вирощування методом горизонтальної чи вертикальної перекристалізації, гексагональні площини спайності монокристалу будуть паралельні до широких граней щільного контейнера, а вісь, перпендикулярна до них, буде С-віссю монокристалу. Бібл. 11, рис. 1.

Ключові слова: дифузія у просторі розмірів, коефіцієнт дифузії, коефіцієнт поверхневого натягу, критичний розмір, безконкурентний зародок, квазідвовимірний ріст, щільний контейнер, площини спайності, С-вісь монокристалу.

Вступ

Термоелектричний матеріал є найбільш дороговартісною частиною термоелектричного перетворювача енергії (генератора або охолоджувача). Як правило, за традиційних технологій вирощування монокристалічні зливки матеріалу отримуються, наприклад, у вигляді довгих кругових циліндрів [1]. Але термоелектричні гілки, які входять до складу генераторів або охолоджувачів, як правило, мають форму прямокутних паралелепіпедів малої висоти і відносно великої площі поперечного перерізу. Тому під час різання зливку на гілки значна частина матеріалу іде у відходи, що істотно збільшує собівартість готових виробів. Таким

чином, актуальним є завдання розробки та реалізації такої технології вирощування, яка дозволяла б отримувати замість циліндрів орієнтовані монокристалічні пластини у формі прямокутних паралелепіпедів з таким співвідношенням розмірів, яке дозволяло б отримати після різання достатньо велику кількість гілок. Але для цього необхідно знати, яким чином об'єктивні елементарні процеси росту кристалів, обумовлені фізичною природою конкретного матеріалу, можуть сприяти, або навпаки, заважати розв'язанню цього завдання. Вияснення цих питань стосовно до термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту і є метою даної статті.

Анізотропія швидкості росту кристалів термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту та її роль у процесі вирощування монокристалів

Розглянемо більш детально фізичні чинники, які зумовлюють анізотропію швидкості росту термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту і наслідки, які випливають з цієї анізотропії. Відомо, що за інших рівних умов швидкість росту кристалу, яка співпадає зі швидкістю руху межі поділу «розплав-кристал», в основному визначається коефіцієнтами дифузії (самодифузії) та теплопровідності матеріалу у твердій та рідкій фазах за заданих умов та режимів росту [2 – 4]. Окрім того, вона визначається коефіцієнтами поверхневого натягу на межах між твердою та рідкою фазами і межах розплаву та твердої фази зі стінками контейнера.

Для вияснення причин анізотропії швидкості росту кристалів на основі телуриду вісмуту візьмемо до уваги, що цей кристал володіє групою симетрії $R3m$ та має дві елементарні комірки: ромбоєдричну та гексагональну [1]. При цьому у твердій фазі коефіцієнти дифузії та самодифузії вздовж гексагональних площин на декілька порядків перевищують аналогічні коефіцієнти у перпендикулярному до цих шарів напрямку, тобто вздовж так званої вісі C . Саме з цієї причини переважаючий ріст кристалу буде відбуватись по площинах спайності. Щоб довести це твердження, наведемо отримане нами рівняння, яке описує ріст кристалу із зародка чи орієнтованої затравки так званого надкритичного розміру. У процесі його виведення застосовувався підхід, описаний у [5], який ґрунтується на так званому рівнянні дифузії у просторі розмірів. Хоч цей підхід розроблено для випадку росту кристалів з пересичених розчинів, він допускає просте узагальнення на випадок росту кристалів з переохолоджених розплавів. Знайдений нами розв'язок рівняння дифузії у просторі розмірів для цього випадку наступний:

$$t = \frac{4\gamma_s^2 V_m}{Dc_\infty \lambda_m^2} \left\{ \frac{\exp(x_f)}{2x_f [1 + \kappa + \exp(x_f)]^2} - \frac{\exp(x_i)}{2x_i [1 + \kappa + \exp(x_i)]^2} + \frac{1}{2x_f^2 [1 + \kappa + \exp(x_f)]} - \frac{1}{2x_i^2 [1 + \kappa + \exp(x_i)]} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l^2}{(1 + \kappa)^l} [Ei(-lx_i) - Ei(-lx_f)] \right\}, \quad (1)$$

де t – час росту, γ_s – коефіцієнт поверхневого натягу на межі «рідина – тверда фаза», V_m – об'єм молекули, D – коефіцієнт дифузії, c_∞ – відношення числа молекул в активному об'ємі затравки до об'єму розплавленої зони, λ_m – теплота плавлення в розрахунку на одну молекулу, $\kappa = \Delta T/T_m$, ΔT – переохолодження, $x_i = 2\gamma_s V_m / (\lambda_m r_i)$, $x_f = 2\gamma_s V_m / (\lambda_m r_f)$, r_i ,

r_f – початковий та кінцевий радіуси об'єму твердої фази, який умовно припускається сферичним. Функція $Ei(z)$ визначається так:

$$Ei(z) = P \int_{-\infty}^z \frac{\exp(x)}{x} dx. \quad (2)$$

При цьому критичний радіус зародка твердої фази складає:

$$r_c = 2\gamma_s V_m / [\lambda_m \ln(1 + \Delta T/T_m)]. \quad (3)$$

Часову залежність радіусу затвердлого об'єму, описувану рівнянням (1) зображено на рис. 1.

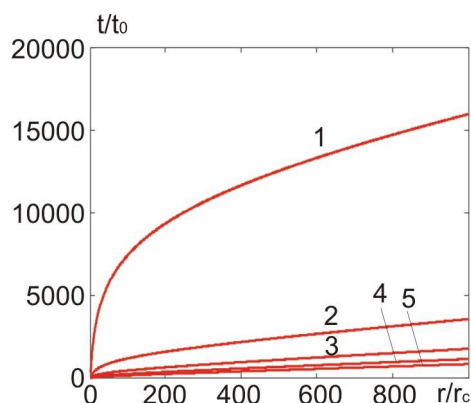


Рис. 1. Часова залежність радіусу затвердлого об'єму за різних ступенів переохолодження розплаву $\Delta T/T_m$: 1) 0.1; 2) 0.2; 3) 0.3; 4) 0.5.

На рисунку введено позначення: $t_0 = 4\gamma_s^2 V_m / Dc_\infty \lambda_m^2$

З рисунка видно, що чим більший ступінь переохолодження, тим більша швидкість росту кристалу. Оцінка, виконана за рис. 1, свідчить, що ця швидкість, якщо вона регламентується «дифузійною у просторі розмірів», залежить від переохолодження за законом $v_g \propto (\Delta T)^{1.82}$. Ця оцінка близька до отриманих у праці [6], хоч у ній відхилення показника степеня від одиниці пов'язується з наявністю дислокаційних ступенів росту.

Рівняння (1) допускає просте узагальнення на випадок анізотропного росту монокристалу з переохолодженого розплаву. Для випадку кристалів з гексагональною симетрією, до яких належать Bi_2Te_3 та сплави на його основі, можна ввести два напрямки росту: у площині спайності, в якій ріст ізотропний, і перпендикулярно до неї. Тоді замість одного рівняння вигляду (1) слід записати два, які ми подамо у вигляді одного:

$$t_{\parallel,\perp} = \frac{4\gamma_{s\parallel,\perp}^2 V_m}{D_{\parallel,\perp} c_\infty (\lambda_m)^2} \left\{ \frac{\exp(x_{f\parallel,\perp})}{2x_{f\parallel,\perp} [1 + \kappa + \exp(x_{f\parallel,\perp})]^2} - \frac{\exp(x_{i\parallel,\perp})}{2x_{i\parallel,\perp} [1 + \kappa + \exp(x_{i\parallel,\perp})]^2} + \frac{1}{2x_{f\parallel,\perp}^2 [1 + \kappa + \exp(x_{f\parallel,\perp})]} - \frac{1}{2x_{i\parallel,\perp}^2 [1 + \kappa + \exp(x_{i\parallel,\perp})]} + \sum_{l=1}^{\infty} \frac{l^2}{(1 + \kappa)^l} [Ei(lx_{i\parallel,\perp}) - Ei(lx_{f\parallel,\perp})] \right\} \quad (4)$$

Співвідношення (3) з урахуванням анізотропії росту запишеться у вигляді:

$$r_{c\parallel,\perp} = 2 \gamma_{s\parallel,\perp} V_m / [\lambda_m \ln(1 + \Delta T/T_m)]. \quad (5)$$

Зі співвідношення (4) випливає, що якщо коефіцієнт поверхневого натягу на межі фаз вважати ізотропним, то по площинах спайності кристал повинен рости, принаймні, у стільки разів швидше, ніж перпендикулярно до них, у скільки разів відрізняються відповідні коефіцієнти дифузії, тобто, виходячи з даних [1], приблизно на 3-5 порядків швидше. Якщо реальні швидкості росту у площині спайності та перпендикулярно до неї не відрізняються настільки сильно, то це, найбільш імовірно, відбувається тому, що коефіцієнт поверхневого натягу на межі «рідина – тверда фаза» не є цілком ізотропним, тобто, можливо, що не лише $D_{\parallel} > D_{\perp}$, а й $\gamma_{s\parallel} > \gamma_{s\perp}$, і, отже, як випливає зі співвідношення (5), $r_{c\parallel} > r_{c\perp}$. Але співвідношення між критичними радіусами визначає переважну форму затравки. Таким чином, для вирощування монокристалічних пластин слід надавати перевагу затравці з найбільшими допустимими технологічним процесом розмірами у головних напрямках росту та істотно меншим, але більшим від критичного, розміром у напрямку, перпендикулярному до них. Однак якщо має місце співвідношення $r_{c\parallel} \gg r_{c\perp}$, то затравка при вирощуванні монокристалічної пластини у щільному контейнері не потрібна, оскільки затвердлий об'єм, утворений на початковій стадії в найбільш холодній частині заповненого розплавом щільного контейнера, як раз і слугує такою затравкою, будучи єдиним, і, отже, безконкурентним, надкритичним зародком. Саме до нього у ході подальшої кристалізації «прирастають» орієнтовані гексагональні стовпчики, формуючи пластину. Таким чином, монокристалічні пластини отримуються у ході безконкурентного квазидвовимірного росту. Додатковим фактором, який забезпечує таку квазидвовимірність, є анізотропія теплопровідності матеріалів на основі телуриду вісмуту, теплопровідність яких у гексагональній площині більша, ніж перпендикулярно до неї [1].

Отриманий таким чином термоелектричний матеріал за інших рівних умов повинен би володіти істотно більш високим ступенем структурної досконалості та більш високим ступенем однорідності термоелектричних параметрів за довжиною пластини у порівнянні з матеріалами, отримуваними іншими способами.

Вважається [1], що велика швидкість дифузії домішок у напрямку площин спайності зумовлена слабким зв'язком та більшими проміжками між шарами $Te^{(1)} - Te^{(1)}$. Дифузія домішок перпендикулярно до площин спайності утруднена з-за наявності у цьому напрямку щільного упакування атомів матриці та більш складного зв'язку між ними. Однак автори [7] вважають, що велика відмінність між коефіцієнтами дифузії у гексагональній площині та перпендикулярно до неї зумовлена різкою відмінністю щільностей дислокацій у цих напрямках. З іншого боку з наведеної у праці [6] оціночної формули для коефіцієнту дифузії випливає, що він пропорційний до частоти коливань молекул. А вона у гексагональній площині повинна бути більше, ніж у перпендикулярному до неї напрямку.

З усього вищевикладеного ясно, що якщо монокристалічну пластину отримувати методом горизонтальної перекристалізації, то гексагональні площини монокристалу будуть паралельні до тих граней контейнера, в яких одночасно лежать вектори градієнту температури та прискорення вільного падіння. А в разі вертикальної перекристалізації переважний ріст буде відбуватись вздовж широких граней контейнера, паралельних до градієнту температури, і гексагональні площини будуть паралельні до них. Ріст кристалу вздовж вузьких граней

контейнера, паралельних до градієнту температури, буде обмежений внаслідок дії сил реакції з боку граней контейнера, як на розплав, так і на тверду фазу. Тому вісь, перпендикулярна до широких граней контейнера, паралельних до градієнту температури, з переважною імовірністю буде С-віссю монокристалу.

Роль поверхневих явищ у рості монокристалів термоелектричних матеріалів на основі телуриду вісмуту

У працях [8 – 10] розглядався вплив поверхневих явищ на межах поділу фаз на утворення зародків при рості кристалів з розплавів. Застосуємо результати цих праць до аналізу кінетики росту кристалів термоелектричних матеріалів з переохолоджених розплавів. У відповідності з ними, так само, як і у відповідності зі співвідношенням (4), швидкість утворення зародків твердої фази різко зменшується при зростанні коефіцієнту поверхневого натягу на межі стінка-розплав, і, навпаки, збільшується при зниженні цього коефіцієнта. Тому має зміст зменшити коефіцієнт поверхневого натягу на межі «широка стінка – розплав» і збільшити його на межі «вузька стінка – розплав». Це впливає також з рівняння механічної рівноваги зародка твердої фази на стінці контейнера, наведеного у праці [10]. Цього можна досягнути, розмістивши, наприклад, вздовж вузьких стінок контейнера вкладки з іншого матеріалу, коефіцієнт поверхневого натягу на межі якого з розплавом більше, ніж у основного матеріалу контейнера. Однак цього можна і не робити, якщо відношення коефіцієнтів поверхневого натягу на межі «стінка контейнера – розплав» та сили реакції стінок контейнера достатні для придушення надмірного росту у напрямку С-вісі.

Стабілізація фронту кристалізації

Враховуючи все вищевикладене, можна прийти до висновку, що найбільш вигідним для вирощування монокристалічних пластин є фронт кристалізації, форма якого найбільш близька до плоскої. Однак внаслідок концентраційного переохолодження виникає поздовжня неоднорідність, яка зумовлює ступінчасту форму фронту кристалізації [1]. Утворення концентраційного переохолодження у випадку, коли рівноважний коефіцієнт розподілу домішки (наприклад, однієї з компонент твердого розчину) менший за 1, пояснюється таким чином. Домішка накопичується поблизу фронту кристалізації, і температура ліквідусу зростає при збільшенні відстані від фронту. Тому за малого градієнту температури у розплаві та великої швидкості росту виникає концентраційне переохолодження. У відповідності з оцінкою, проведеною у праці [11], критичне значення відношення градієнту G температури у розплаві до швидкості v вирощування дорівнює:

$$(G/v)_{cr} = \frac{mC_0(1-K_0)}{K_0D_0}, \quad (6)$$

де m – нахил лінії ліквідусу, C_0 – концентрація домішки в основній масі розплаву, K_0 – коефіцієнт розподілу домішки у розплаві, D_0 – коефіцієнт дифузії домішки у розплаві. Якщо відношення G/v менше за критичне, яке визначається формулою (6), то концентраційного переохолодження не виникає. Таким чином, співвідносячи градієнт температури зі швидкістю

росту, можна домогтись стабілізації фронту кристалізації на рівні мінімальної висоти сходинок, і, отже, найбільшої близькості його форми до плоскої.

Висновки

1. Шляхом розв'язання рівняння дифузії у просторі розмірів показано, що різка анізотропія росту кристалів телуриду вісмуту з розплавів, яка виражається у переважному рості цих кристалів по гексагональних площинах спайності зумовлена різкою відмінністю коефіцієнтів дифузії у гексагональній площині та перпендикулярно до неї. При цьому встановлено, що швидкість росту залежить від переохолодження за законом $v_g \propto (\Delta T)^{1.82}$.
2. Наряду с цим показано, що телуридові вісмуту притаманна різка анізотропія коефіцієнта поверхневого натягу на межі «розплав – тверда фаза», яка виражається в тому, що в гексагональній площині цей коефіцієнт істотно більший, ніж у перпендикулярному до неї напрямку.
3. Різка анізотропія коефіцієнта поверхневого натягу зумовлює специфічну найбільш сприятливу форму затравки, яка повинна мати найбільші розміри у гексагональній площині та істотно менший, хоча і більший за відповідне критичне значення, розмір у перпендикулярному напрямку. Але тоді при вирощуванні монокристалічних пластин телуриду вісмуту у щілинному контейнері затравка не потрібна, оскільки такою слугує затвердлий об'єм, утворений на початковій стадії кристалізації у найбільш холодній частині контейнера. Цей об'єм, по суті, є єдиним безконкурентним зародком, до якого в ході дальшої кристалізації «прирастають» орієнтовані гексагональні стовпчики.
4. Таким чином, гексагональні площини монокристалу розташовуються паралельно широким граням щілинного контейнера, а вісь, перпендикулярна до цих граней, є С-віссю монокристалу.
5. Зазначені особливості росту монокристалів телуриду вісмуту дозволяють ефективно використовувати для отримання монокристалічних пластин замість методів зонного плавлення або Чохральського метод Бріджмена, що істотно спрощує як конструкцію та обслуговування обладнання, так і технологічний процес.

Автор вважає своїм приємним обов'язком висловити подяку акад. Л.І. Анатичуку за запропоновану тему, постановку задачі та корисне конструктивне обговорення отриманих результатів.

Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // Под редакцией Б.Я. Мойжеса. М.: Наука – 1972. – 320с.
2. Авдонин Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации / Н.А. Авдонин // Латвийский государственный ордена Трудового Красного Знамени университет им. П. Стучки. – Рига: Зинатне – 1980. – 180с.
3. Струтинская Л.Т. Моделирование процесса роста термоэлектрического материала на основе Bi_2Te_3 методом вертикальной зонной плавки / Л.Т. Струтинская, В.В. Жихаревич // Термоэлектричество – 2012. – №2. – С.79-87.

4. Анухин А.И. Кристаллизации твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы зонной плавкой и нормальной кристаллизацией / А.И. Анухин, В.В. Разиньков // Термоэлектричество – 2016. – №1. – С.47-51.
5. Лифшиц Е.М. Физическая кинетика / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский // М.: Наука – 1979. – 528с.
6. Hillig W. Theory of crystal growth in undercooled pure liquids / W. Hillig, D. Turnbull // J. Chem. Phys. – 1956. –Vol.24. – P.914.
7. Sagar A. Dislocation Studies in Bi₂Te₃ by Etch-Pit Technique / A. Sagar, J. W. Faust Jr. // J. Appl. Phys. – 1967. – Vol.38. – P.482-490.
8. Turnbull D. Rate of nucleation in condensed systems / D. Turnbull, J.C. Fisher // J. Chem. Phys. – 1949. –Vol.17. – P.71-73.
9. Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals / D. Turnbull // J. Appl. Phys. – 1950. – Vol.21. – P.1022-1028.
10. Turnbull D. Kinetics of heterogeneous nucleation / D. Turnbull // J. Chem. Phys. – 1950. –Vol.18. – P.198-203.
11. Тиллер В. / В. Тиллер. // В сб.: Жидкие металлы и затвердевание. – 1962. – М.: Металлургиздат. – С.409.

Надійшла до редакції 19.03.2018

Горский П. В.,^{1,2} докт. физ.-мат. наук

¹Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина, e-mail: anatyach@gmail.com;

²Черновицкий национальный университет
им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2,
Черновцы, 58000, Украина, e-mail: anatyach@gmail.com

РОЛЬ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ РОСТА В ФОРМИРОВАНИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

В статье посредством решения уравнения диффузии в пространстве размеров для переохлажденного расплава показано, что большая скорость роста монокристаллов термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута по гексагональным плоскостям спайности в сравнении со скоростью их роста вдоль С-оси обусловлена резким различием коэффициентов диффузии и самодиффузии в этих материалах в гексагональной плоскости и перпендикулярно к ней. Установлено также, что этим материалам присуща анизотропия коэффициента поверхностного натяжения на границе «твердая фаза – расплав», выражающаяся в том, что этот коэффициент в гексагональной плоскости существенно больше, чем в перпендикулярном к ней направлении. Такое соотношение коэффициентов поверхностного натяжения обуславливает так называемую «бесконкурентную» форму зародыша твердой фазы, при которой только он способен к поглощению материала из расплава и дальнейшему росту. Вследствие этого затравка при выращивании таких кристаллов в целевых контейнерах не нужна, ибо таковой является

отвердевший объем, образовавшийся на начальной стадии кристаллизации в наиболее холодной части целевого контейнера. Независимо от того, осуществляется ли выращивание методом горизонтальной или вертикальной перекристаллизации, гексагональные плоскости спайности монокристалла будут параллельны широким граням целевого контейнера, а ось, перпендикулярная к ним, будет С-осью монокристалла. Библиограф. 11, рис. 1.

Ключевые слова: диффузия в пространстве размеров, коэффициент диффузии, коэффициент поверхностного натяжения, критический размер, бесконкурентный зародыш, квазидвумерный рост, целевой контейнер, плоскости спайности, С-ось монокристалла.

P. V. Gorskiy,^{1,2} Doctor fiz.-mat. science

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES of Ukraine,
1, Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine, e-mail: anatykh@gmail.com;

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

THE ROLE OF ELEMENTARY GROWTH PROCESSES IN THE FORMATION OF SINGLE CRYSTALS OF THERMOELECTRIC MATERIALS BASED ON BISMUTH TELLURIDE

In the article, by solving the diffusion equation in the space of dimensions for a supercooled melt, it is shown that the high growth rate of single crystals of thermoelectric materials based on bismuth telluride over hexagonal cleavage planes in comparison with the rate of their growth along the C axis is due to a sharp distinction in the diffusion coefficients and self-diffusion in these materials in hexagonal plane and perpendicular to it. It is also established that these materials are characterized by anisotropy of the surface tension coefficient at the solid-melt boundary, which is expressed in the fact that this coefficient in the hexagonal plane is substantially greater than in the direction perpendicular to it. This ratio of surface tension coefficients causes the so-called "noncompetitive" form of the solid phase nucleus, whereby only this nucleus is capable of absorbing material from the melt and further growth. Because of this, seeding during growth of such crystals in the slot containers is not needed, because such is the solidified volume formed at the initial stage of crystallization in the coldest part of the slot container. Regardless of whether growth is carried out by horizontal or vertical recrystallization, the hexagonal cleavage planes of the single crystal will be parallel to the wide faces of the slot container, and the axis perpendicular to them will be the C-axis of the single crystal. Bibliography. 11, Fig. 1.

Key words: diffusion in the space of dimensions, diffusion coefficient, surface tension coefficient, critical size, noncompetitive nucleus, quasi-to-dimensional growth, slot container, cleavage planes, C-axis of single crystal.

References

1. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy na osnove Bi₂Te₃ [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi₂Te₃]*. Moizhes B.Ya. (Ed.). M.: Nauka [in Russian].
2. Avdonin N.A. (1980). *Matematicheskoye opisaniye processov kristallizatsii [Mathematical description of crystallization processes]*. Riga: Zinatne [in Russian].

3. Strutynska L.T., Zhikharevich V.V. (2012). Simulation of Bi₂Te₃ thermoelectric material growth by vertical melting method. *J. Thermoelectricity*, 2, 79-87.
4. Anukhin A.I., Razinkov V.V. (2016). Crystallization of solid solutions of bismuth and antimony tellurides by zone melting and normal crystallization. *J. Thermoelectricity*, 1, 47-51.
5. Lifshits E.M., Pitaievskii L.P. (1979). *Fizicheskaia kinetika [Physical kinetics]*. M.: Nauka.
6. Hillig W., Turnbull D. (1956). Theory of crystal growth in undercooled pure liquids. *J. Chem. Phys.*, 24, 914.
7. Sagar A., Faust Jr. J.W. (1967). Dislocation studies in Bi₂Te₃ by etch-pit technique. *J. Appl. Phys.*, 38, 482-490.
8. Turnbull D., Fisher J.C. (1949). Rate of nucleation in condensed systems. *J. Chem. Phys.*, 17, 71-73.
9. Turnbull D. (1950). Formation of crystal nuclei in liquid metals. *J. Appl. Phys.*, 21, 1022-1028.
10. Turnbull D. (1950). Kinetics of heterogeneous nucleation. *J. Chem. Phys.*, 18, 198-203.
11. Tiller V. (1962). *V sbornike: Zhidkiiie metally i zatverdevaniie [In: Liquid metals and solidification]*. M.: Metallurgizdat [in Russian].

Submitted 19.03.2018