

УДК 537



Горський П.В.

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

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

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ НА ОРІЄНТАЦІЮ ПЛОЩИН СПАЙНОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ТЕЛЛУРИДА ВІСМУТУ ВІДНОСНО ШИРОКИХ ГРАНЕЙ ЩІЛИННОГО КОНТЕЙНЕРА

У статті розглянутий вплив поверхневих явищ на орієнтацію площин спайності монокристалічних пластин термоелектричних матеріалів на основі теллурида вісмуту по відношенню до широких граней контейнера при їх вирощуванні в плоских щілинах методом Бріджмена. Шляхом вирішення рівняння механічної рівноваги зародка твердої фази на вертикальній стінці щілинного контейнера отримано співвідношення для кута між площинами спайності монокристала і відношенню до вертикальних стінок контейнера при обліку дії як сил поверхневого натягнення на кордонах «стінка контейнера – зародок», «стінка контейнера – розплав» і «зародок – розплав», так і сили тяжіння. В результаті проведеного аналізу показано, що для виготовлення контейнерів або прокладок до них слід по можливості вибирати такі матеріали, на плоскій горизонтальній поверхні яких дана маса термоелектричного матеріалу, нагріта до температури плавлення, після розтікання розплаву, що утворився, і його подальшого твердіння утворює шар найбільшої площі, оскільки кут між площинами спайності монокристала і широкими гранями контейнера назад пропорційний четвертій мірі цієї площі. Бібл. 11, рис. 5.

Ключові слова: поверхнєве натягнення, краєвий кут, механічна рівновага зародка твердої фази.

Вступ

Методика вирощування монокристалів термоелектричних матеріалів в плоских щілинах із здобуттям злитків у формі паралелепіпедів і виготовлення з них термоелектричних модулів описана в патенті [1] і роботі [2]. Зокрема, в патенті [1] вказується, що при здобутті монокристалів теллурида вісмуту у вигляді циліндрових злитків їх доводиться надалі розрізати на диски, що розрізають потім уподовж взаємно перпендикулярних вертикальних площин. А оскільки площини спайності перпендикулярні площинам дисків, то диски часто руйнуються. Це вимушує отримувати термоелектричні вітки з неповних дисків або їх ділянок, що наводить до утворення великої кількості відходів. Через довільну орієнтацію площин спайності злитка або вирізаного з нього диска важко отримати з такого злитка пластинчасті елементи однієї довжини, що володіють однаковими характеристиками і однаковим опором різанню. Тому

бажано мати литу пластину шаруватої структури з паралельними площинами спайності, яку потім можна було б розрізати на пластинчасті елементи і потім, – на вітки, що володіють однаковими характеристиками. З результатів робіт [1, 2] виходить, що якщо монокристал у вигляді такої пластини вирощується в щілинному контейнері з плоскими стінками, то для досягнення згаданих вище позитивних результатів кут між широкими гранями контейнера і площинами спайності монокристала теллурида вісмуту не повинен перевищувати 50°C іншої сторони, на противагу цьому, в патенті [3] описується технологія створення тонкоплівкових термоелектричних елементів, яка, навпаки, передбачає кут нахилу площин спайності під кутом від 30° до 90° до підкладки. Через це природним чином виникає завдання аналізу впливу різних чинників на кут між площинами спайності монокристала теллурида вісмуту і широкими гранями щілинного контейнера.

Як відомо, монокристалічні теллурид вісмуту і сплави на його основі володіють площинами спайності (гексагональними шарами), по яких найінтенсивніше зростають. Через анізотропію теплопровідності і електропровідності цих монокристалів термоелектричні модулі вигідно виготовляти так, щоб вектора щільності електричного струму і градієнта температури лежали в площині шарів. А це означає, що площини комутаційних електродів мають бути перпендикулярні площинам шарів. Відхилення від цієї перпендикулярності має бути мінімальним з тим, аби з одного боку ефективність модуля була максимальною, а з іншої – аби він не руйнувався при дії механічних навантажень і температурної напруги, викликаних тепловим розширенням елементів модуля при його нерівномірному нагріві. Для досягнення цих цілей також необхідно забезпечити мінімальний кут між площинами спайності монокристала і широкими гранями щілинного контейнера. Досягти цього можна декількома дорогами. З одного боку можна оптимізувати геометрію контейнера і режим роботи установки Бріджмена так, щоб мінімізувати поперечний градієнт температури і належним чином співвіднести його із швидкістю вирощування монокристала. З іншого боку, можна вибрати дотичні безпосередньо з розплавом і зростаючим монокристалом матеріали прокладок для контейнера так, щоб добитися мінімального кута між площинами спайності монокристала теллурида вісмуту і широкими гранями щілинного контейнера за рахунок управління поверхневими явищами на кордонах «стінка контейнера-розплав» і «стінка тверда для контейнера фаза». Ці підходи можна застосовувати і в поєднанні один з одним. Проте реалізація першого підходу вимагає детального теплового розрахунку контейнера і установки в цілому, що не є метою справжньої статті.

Вплив поверхневих явищ на освіту зародків твердої фази і їх зростання розглядався в роботах [4 – 8] і монографії [9]. Проте це розгляд по перевазі стосувався процесів, що відбуваються при горизонтальній зонній плавці. В той же час нами в роботі [10] було показано, що анізотропія швидкості росту монокристалів теллурида вісмуту і сплавів на його основі і обумовлена нею анізотропія коефіцієнта поверхневого натягнення на кордоні «тверда фаза-розплав» обуславлює бесконкурентний зростання монокристалів по площинах спайності. Це дозволяє отримувати монокристалічні плоскі пластини згаданих сплавів в процесі вертикальної кристалізації методом Бріджмена з використанням спеціальних контейнерів з порожнинами у вигляді прямокутних паралелепіпедів.

У роботі [7] розглядалася кінетика освіти зародків в гетерогенних системах з врахуванням капілярних явищ. Проте в цій роботі стінка контейнера також передбачалася розташованою горизонтально. Ми ж розглянемо цей процес при вертикальному розташуванні широких граней контейнера, яке має місце, наприклад, при вертикальній перекристалізації

методом Бріджмена. В цьому випадку виникає необхідність додаткового обліку впливу сили тяжіння.

Таким чином, метою є розгляд поверхневих явищ на кордоні «стінка контейнера – розплав» і «стінка контейнера – тверда фаза» при вертикальній кристалізації, тобто при дії сили тяжіння, і їх впливи на кут між площинами спайності монокристала теллурида вісмуту і широкими гранями щілинного контейнера.

Аналіз умов механічної рівноваги зародка твердої фази на кордоні із стінкою контейнера і виведення вираження для кута

Фізична модель даного завдання про механічну рівновагу зародка твердої фази на вертикально розташованій плоскій стінці контейнера змальована на рис. 1.

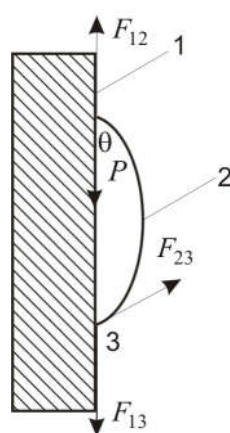


Рис. 1 Фізична модель завдання. 1 – стінка контейнера, 2 – зародок твердої фази, 3 – розплав, θ – кривий кут, P – вага зародка, F_{12} , F_{13} , F_{23} – сили поверхневого натягнення, що діють на кордонах «стінка контейнера – зародок», «стінка контейнера – розплав» і «зародок – розплав» відповідно

Проектуючи сили, що діють на зародок твердої фази, на вертикальний напрям, і вважаючи зародок сферичним сегментом, отримаємо умову механічної рівноваги зародка на вертикальній плоскій стінці контейнера в наступному вигляді:

$$\gamma_{13} + \frac{\rho g r^2}{6} \left[\frac{2(1 - \cos \theta)}{\sin^3 \theta} - \operatorname{ctg} \theta \right] = \gamma_{23} \cos \theta + \gamma_{12}, \quad (1)$$

де γ_{12} , γ_{13} , γ_{23} – коефіцієнти поверхневого натягнення на кордонах «стінка контейнера – зародок», «стінка контейнера – розплав» і «зародок – розплав» відповідно, ρ – щільність твердої фази, g – прискорення вільного падіння, r – радіус підстави сферичного сегменту.

При малих, θ обмежуючись в рівнянні (1) першим незначущим членом по, отримаємо:

$$|\theta| = \frac{8|\gamma_{13} - \gamma_{23} - \gamma_{12}|}{\rho g r^2}. \quad (2)$$

Із співвідношення (2) виходить, що за умови $\gamma_{12} - \gamma_{13} = \gamma_{23}$ орієнтація площин спайності буде найкращою, оскільки вони будуть ідеально паралельні широким граням контейнера.

Деталізуємо вираження (2). З цією метою спочатку оцінимо коефіцієнт поверхневого натягнення γ_{23} на кордоні «зародок-розплав» без врахування анізотропії для теллурида вісмуту,

для чого скористаємося напівемпіричним підходом, розвиненим в роботі [5]. З її результатів виходить, що цей коефіцієнт з достатньою точністю є лінійною функцією теплоти утворення з'єднання ΔH_f і рівний:

$$\gamma_{23} = \frac{0.385 \Delta H_f \rho^{2/3}}{M^{2/3} N_A^{1/3}} \quad (4)$$

де ρ щільність кристала, M – його молекулярна вага, N_A – число Авогадро. З приводу емпіричного коефіцієнта 0.385 відзначимо, що через відсутність конкретних експериментальних даних, що стосуються зародкоутворення в малих краплях розплаву теллурида вісмуту, цей коефіцієнт узятий рівним середньому арифметичному найбільшого і найменшого значень, приведених в роботі [4]. Величини теплоти освіти і щільності теллурида вісмуту узяті з монографії [9]. Після підстановки числових значень у формулу (4) отримаємо $\gamma_{23} = 0.158$ Дж/м². З приводу цього результату відзначимо, що він знаходиться в межах інтервалу значень коефіцієнта поверхневого натягнення на кордоні «зародок-розплав», приведених в роботі [5] для ряду інших матеріалів, а саме, льоду, металів і деяких елементарних напівпровідників (0.024 ÷ 0.240 Дж/м²), але не збігається ні з одним з них.

Далі для того, щоб виключити з вираження (2) невідомі величини γ_{12} і γ_{13} однозначно виразив кут між площинами спайності монокристала теллурида вісмуту і широкими гранями щільного контейнера при вирощуванні методом Бріджмена через, розглянемо додатково умову рівноваги зародка у вигляді сферичного сегменту на горизонтальній плоскій поверхні. Воно виходить з умови (1) при . З нього виходить, що вираження (2) для цього кута може бути представлено так:

$$|\theta| = \frac{216 m^2 \gamma_{23}}{\pi^2 r_h^6 \rho^3 g r_v^2}, \quad (5)$$

де m маса зародка, r_h радіус підстави зародка контейнера, що утворюється на стінці, при її горизонтальному розташуванні, r_v радіус підстави зародка контейнера, що утворюється на стінці, при її вертикальному розташуванні. Звідси ясно, що по можливості для контейнерів або прокладок слід вибирати такі матеріали, на горизонтальній плоскій поверхні яких задана маса термоелектричного матеріалу, будучи нагріта до температури плавлення, при подальшому розтіканні розплаву, що утворився, і його твердінні утворює шар найбільшої площі, оскільки кут між площинами спайності монокристала і широкими гранями контейнера назад пропорційний кубу цієї площі. Але в разі вертикальної поверхні для однієї і тієї ж маси має місце нерівність, $r_v^2 \geq r_h^2$ оскільки дія сили тяжіння сприяє розтіканню розплаву. Отже, можна написати наступну нерівність:

$$|\theta| \leq \frac{216 m^2 \gamma_{23}}{\pi^2 r_h^8 \rho^3 g}. \quad (6)$$

Тому виходить, що кут між площинами спайності монокристала теллурида вісмуту і широкими гранями контейнера при його вирощуванні у вертикальному щільному кристалізаторі назад пропорційний восьмій мірі радіусу або четвертої міри площі шару, що утворюється при розтіканні і подальшому твердінні заданої маси розплаву на горизонтальній поверхні. Таким чином, наприклад, збільшення радіусу шару на 10 % означає зменшення кута між площинами спайності монокристала і широкими гранями щільного контейнера приблизно в 2 рази. Підставивши раніше обумовлене значення γ_{23} і щільність матеріалу $\rho = 6809$ кг/м³, а також вважаючи, що, $\theta = 5^\circ$ отримаємо наступну залежність між масою матеріалу і радіусом шару,

який він утворює після доведення до температури плавлення, розтікання розплаву і його подальшого твердіння:

$$r_h = 1.04m^{0.25}, \quad (7)$$

де r_h вимірюється в сантиметрах, а m – в грамах. Ця залежність змальована на рис. 2

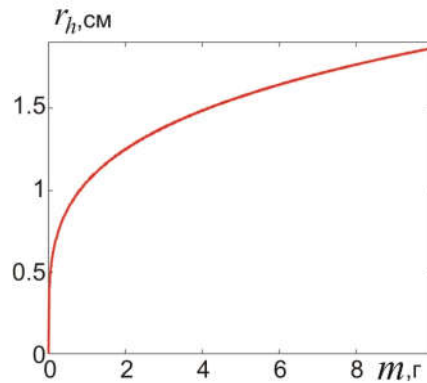


Рис. 2. Залежність радіусу шару, що утворюється термоелектричним матеріалом на основі теллурида вісмуту на горизонтальній поверхні після розплавлення, розтікання розплаву і подальшого твердіння від маси зразка матеріалу, відповідна куту між площинами спайності монокристала і широкими гранями щілинного контейнера, рівному 5°

З цієї залежності виходить, що, наприклад, зразок циліндрової форми з діаметром 11 мм і висотою 3.4 мм, що має масу 2.2 г, при вугіллі між площинами спайності і широкими гранями щілинного контейнера рівному 5° і умові, що справедлива приведена вище оцінка коефіцієнта поверхневого натягнення на кордоні «тверда для розплаву фаза», після розплавлення і подальшого твердіння на горизонтальній поверхні повинен утворювати шар з діаметром близько 25 мм. Але це найбільш жорстка вимога, виконання якої гарантує досягнення необхідного або меншого кута між площинами спайності і широкою гранню щілинного контейнера. Для того, щоб зробити його іншим, необхідно знати співвідношення між радіусами r_h і r_v . Проте для того, щоб радіус шару на горизонтальній поверхні, що гарантує досягнення заданого кута нахилу площин спайності до площини широкої грані контейнера, зменшився, наприклад, удвічі, необхідно, аби радіус шару при його освіті на вертикальній поверхні в 16 разів перевищив радіус шару, що утворюється на горизонтальній поверхні, що навряд чи має місце насправді. А якщо ці радіуси порівнянні, то залежність, змальована на рис. 2, визначає область, в якій необхідна орієнтація площин спайності монокристала по відношенню до широких граней щілинного контейнера досяжна вже через анізотропію швидкості росту монокристала. Вказана область лежить вище кривою, змальнованою на рис. 2. Але якщо реальна залежність $r_h(m)$ лежить нижче за цю криву, то слід вважати, що сама по собі анізотропія зростання монокристала на основі теллурида вісмуту здатна забезпечити лише паралельність його площин спайності один одному, але не площині контейнера. Це має місце тому, що не задовольняється рівність $\gamma_{13} - \gamma_{23} - \gamma_{12} = 0$. Отже, прийнятну орієнтацію площин спайності монокристала по відношенню до широких граней щілинного контейнера при вертикальній кристалізації можна забезпечити лише примусово, застосовуючи приманку або вістря. На перший погляд таке твердження противоречит висновкам роботи [10], але це протиріччя є таким, що здається, оскільки в цій роботі розглядалися лише поверхневі явища на кордоні «тверда фаза – розплав», але не на кордоні твердої фази і розплаву із стінкою контейнера.

Отримані результати допускають узагальнення на випадок довільного кута нахилу площин спайності монокристала до площин широких граней щільного контейнера. Отримана для цього випадку залежність згаданого кута від радіусу шару, що утворюється після розплавлення і подальшого твердіння навішуванням матеріалу масою в 2 г на горизонтальній поверхні, змальована на рис.3. Розрахунок виконаний для найгіршого випадку, тобто в припущенні, що радіуси шарів, що утворюються на горизонтальній і вертикальній поверхнях однакові.

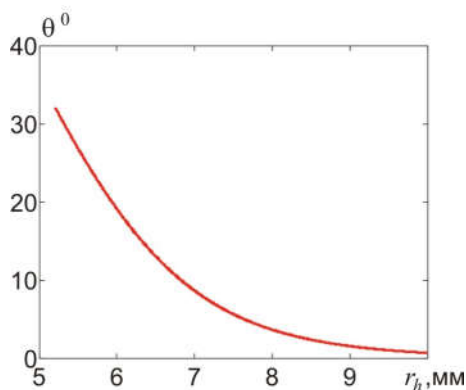


Рис. 3. Залежність кута між площинами спайності монокристала і широкою гранню щільного контейнера від радіусу шару, що утворюється на горизонтальній плоскій поверхні, для довільних кутів

З отриманої залежності виходить, що якщо радіус згаданого шару перевищує 7.65 мм, то кут між площинами спайності не перевищує 5°.

Проте якщо врахувати вплив сили тяжіння на радіус шару, то, вважаючи зародок твердої фази сферичним сегментом, отримуємо наступне рівняння для визначення кута нахилу площин спайності відносно широких граней щільного контейнера:

$$2\pi\gamma_{23}(\cos\theta - \cos\theta_0) \cdot \sqrt[3]{m/[\pi\rho f(\theta)]} - mg = 0, \quad (8)$$

де функція має вигляд:

$$f(\theta) = \frac{2(1 - \cos\theta)}{3\sin^3\theta} - \frac{\text{ctg}\theta}{3}, \quad (9)$$

а кут θ_0 визначається з умови $m/\pi\rho r^3 f(\theta_0) = 1$. Результати цього розрахунку представлені на рис. 4.

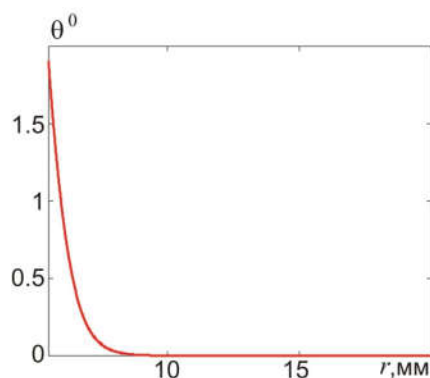


Рис. 4. Залежність кута між площинами спайності монокристала і широкою гранню щільного контейнера від радіусу шару, що утворюється на горизонтальній плоскій поверхні, при обліку впливу сили тяжіння на радіус шару, що утворюється на вертикальній плоскій поверхні

З рис. 4 на перший погляд може здатися, що само по собі дія сили тяжіння при вертикальній перекристалізації автоматично забезпечує прийнятний нахил площин спайності монокристала до широкої грані щілинного контейнера. Але насправді дія сили тяжіння має місце лише у вертикальному напрямі і визначає орієнтацію площин спайності лише по відношенню до цього напрямку. Проте вони можуть виявитися визначеними образом поверненими довкола осі, співпадаючої з вертикальною віссю контейнера. На цей кут повороту сила тяжіння не впливає, і він визначається залежністю, характерною для горизонтальної поверхні. Це залежність змальована на рис. 5.

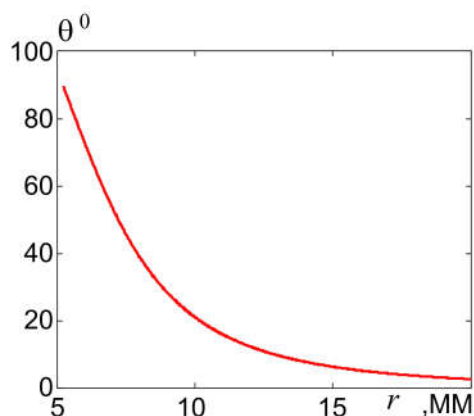


Рис. 5. Залежність кута повороту площин спайності монокристала довкола вертикальної осі контейнера від радіуса шару, що утворюється на горизонтальній плоскій поверхні

А з цієї залежності виходить, що для того, щоб згаданий кут повороту не перевищував 5° , радіус шару має бути не менше 16.5 мм. Інакше необхідну орієнтацію слід створювати примусово, застосовуючи, наприклад, приманку.

Виводи.

1. Шляхом вирішення рівнянь рівноваги зародка твердої фази на плоскій стінці вертикального щілинного контейнера при її горизонтальному і вертикальному розташуваннях показано, що кут разорієнтації площин спайності по відношенню до вертикально розташованих широких граней контейнера прямо пропорційний коефіцієнту поверхневого натягнення на кордоні «тверда фаза – розплав».
2. Показано, що в разі дуже малих кутів згаданий кут обернено пропорційний восьмому ступені радіуса підстави зародка, що утворюється на горизонтальній плоскій поверхні з того ж матеріалу, що і контейнер.
3. Розрахована поверхнева енергія на кордоні «зародок-розплав» для теллурида вісмуту і встановлено, що її значення, що визначає кут разорієнтації площин спайності монокристала по відношенню до широких граней контейнера становить 0.158 Дж/м^2 .
4. Встановлено, що за інших рівних умов найкращим матеріалом для контейнера з точки зору забезпечення максимальної паралельності площин спайності монокристала широким граням контейнера є такий, на горизонтальній плоскій поверхні якого задана маса термоелектричного матеріалу, будучи доведена до температури плавлення, при подальшому розтіканні і твердінні розплаву утворює шар найбільшої площі, оскільки кут разорієнтації

площин спайності монокристала по відношенню до широких граней контейнера убуває із зростанням цієї площі.

5. Показано, що приманку при вирощуванні монокристалів теллурида вісмуту у вертикальному щільному кристалізаторі можна не застосовувати лише тоді, коли радіус шару, що утворюється циліндровим навішуванням матеріалу в 2 г при її розплавленні і подальшому твердінні на горизонтальній плоскій поверхні матеріалу контейнера, складає більш 16.5 мм.

Автор вважає своїм приємним боргом виразити вдячність акад. Л.І. Анатичуку за запропоновану тему дослідження і корисне, конструктивне обговорення результатів роботи.

Література

1. Белов Ю.М., Маекава Н. Литая пластина, изготовленная из термоэлектрического материала. – Патент РФ и Японии. – Оpubл.10.12.2000, заявка от 01.08.1998. –Патентообладатели: Кристалл Ltd., Мацушита Электрик Уорк.
2. Belov Ju. M. Review of methods of thermoelectric materials mass production / Ju. M. Belov, S.M. Maniakin, I. V. Morgunov // In book: Thermoelectric handbook. Macro to nano. Edited by D. M. Rowe, Ph.D., D.Sc. – P.20-1 – 20.12. –Taylor & Francis group, LLC CRC Press. – Boca Raton (FL) – 2006.
3. Böttner H. A method for making a thermoelectric view structure and elements of a thermoelectric layer structure / H. Böttner, C. Künzel, J. Numus, A. Shubert. // Patent DE10230080A1, expired – fee related DE2002130080, grant DE10230080B4, priority date 2002-06-27, current assignee: Micropatent B.V., NL, Fraunhofer gesselshaft zur forderung der Angewandten forschung, original assignee: Infineon Technologies AG.
4. Hillig W. Theory of crystal growth in undercooled pure liquids / W. Hillig, D. Turnbull // J. Chem. Phys. – 1956. –Vol.24. – P.914.
5. Turnbull D. Rate of nucleation in condensed systems / D. Turnbull, J.C. Fisher // J. Chem. Phys. – 1949. –Vol.17. – P.71-73.
6. Turnbull D. Formation of crystal nuclei in liquid metals / D. Turnbull // J. Appl. Phys. – 1950. – Vol.21. – P.1022-1028.
7. Turnbull D. Kinetics of heterogeneous nucleation / D. Turnbull // J. Chem. Phys. – 1950. –Vol.18. – P.198-203.
8. Тиллер В. / В. Тиллер. // В сб.: Жидкие металлы и затвердевание. – 1962. – М.: Металлургиздат. – С.409.
9. Авдонин Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации / Н.А. Авдонин // Латвийский государственный ордена Трудового Красного Знамени университет им. П. Стучки. – Рига: Зинатне – 1980. – 180с.
10. Горский П.В. Роль элементарных процессов роста в формировании монокристаллов термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута / П.В. Горский // Термоэлектричество. – 2018. – №1. – С.18-26.
11. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов.// М.: Наука. – 1972. – 320с.

Надійшла до редакції 22.06.2018

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

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

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ОРИЕНТАЦИЮ
ПЛОСКОСТЕЙ СПАЙНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА
ВИСМУТА ОТНОСИТЕЛЬНО ШИРОКИХ ГРАНЕЙ ЩЕЛЕВОГО
КОНТЕЙНЕРА**

В статье рассмотрено влияние поверхностных явлений на ориентацию плоскостей спайности монокристаллических пластин термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута по отношению к широким граням контейнера при их выращивании в плоских щелях методом Бриджмена. Путем решения уравнения механического равновесия зародыша твердой фазы на вертикальной стенке щелевого контейнера получено соотношение для угла между плоскостями спайности монокристалла и отношению к вертикальным стенкам контейнера при учете действия как сил поверхностного натяжения на границах «стенка контейнера – зародыш», «стенка контейнера – расплав» и «зародыш – расплав», так и силы тяжести. В результате проведенного анализа показано, что для изготовления контейнеров или прокладок к ним следует по возможности выбирать такие материалы, на плоской горизонтальной поверхности которых данная масса термоэлектрического материала, нагретая до температуры плавления, после растекания образовавшегося расплава и его последующего затвердевания образует слой наибольшей площади, поскольку угол между плоскостями спайности монокристалла и широкими гранями контейнера обратно пропорционален четвертой степени этой площади. Библ. 11, рис. 5.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, краевой угол, механическое равновесие зародыша твердой фазы.

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

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

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

**INFLUENCE OF SURFACE PHENOMENA ON THE ORIENTATION
OF CLEAVAGE PLANES OF BISMUTH TELLURIDE SINGLE
CRYSTALS WITH RESPECT TO THE WIDE EDGES OF A
SLOTTED CONTAINER**

The paper considers the influence of surface phenomena on the orientation of cleavage planes of single-crystal plates of bismuth telluride-based thermoelectric materials with respect to the wide edges of the container when grown in flat slots by the Bridgman method. By solving the equation of mechanical equilibrium of solid phase nucleus on the vertical wall of a slotted container, a ratio is obtained for the angle between the single crystal cleavage planes with respect to the vertical walls of the container, when taking into account the action of both surface tension forces at the "container wall – nucleus", "container wall – melt" and "nucleus - melt" boundaries and the force of gravity. As a result of the analysis, it was shown that for the manufacture of containers or gaskets for them, whenever possible, such materials should be chosen, on the flat horizontal surface of which this mass of thermoelectric material, heated to the melting temperature, after spreading of the melt and its subsequent solidification forms a layer of the largest area, since the angle between the cleavage planes of the single crystal and the wide edges of the container is inversely proportional to the fourth power of this area. *Bibl. 11, Fig. 5.*

Key words: surface tension, contact angle, mechanical equilibrium of solid phase nucleus.

References

1. *Patent of Russia and Japan* (2000). Belov Yu.M., Maekawa N. Cast plate made of thermoelectric material.
2. Belov Yu. M., Maniakin S.M., Morgunov I.V. (2006). Review of methods of thermoelectric materials mass production. In: *Thermoelectric handbook. Macro to nano*. D. M. Rowe (Ed.). Boca Raton (FL): CRC Press.
3. Patent DE10230080A1. (2002). Böttner H., Künzel C., Numus J., Shubert A. A method for making a thermoelectric view structure and elements of a thermoelectric layer structure.
4. Hillig W., Turnbull D. (1956). Theory of crystal growth in undercooled pure liquids. *J. Chem. Phys.*, 24, 914.
5. Turnbull D., Fischer J.C. (1949). Rate of nucleation in condensed systems. *J. Chem. Phys.*, 17, P. 71-73.
6. Turnbull D. (1950). Formation of crystal nuclei in liquid metals. *J. Appl. Phys.*, 21, 1022-1028.
7. Turnbull D. (1950). Kinetics of heterogeneous nucleation. *J. Chem. Phys.*, 18, 198-203.
8. Tiller V. (1962). *V sbornike: Zhidkiiie metally i zatverdevaniie [In: Liquid metals and solidification]*. Moscow: Metallurgizdat [in Russian].
9. Avdonin N.A. (1980). *Matematicheskoiie opisaniie protsessov kristallizatsii [Mathematical description of crystallization processes]*. Riga: Zinatne [in Russian]. .
10. Gorskiy P.V. (2018). The role of elementary growth processes in the formation of single crystals of thermoelectric materials based on bismuth telluride. *J. Thermoelectricity*, 1, 18-26.
11. Goltzman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. (1972). *Poluprovodnikovyyie termoelektricheskiie materialy na osnove Bi_2Te_3 [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]*. Moscow: Nauka [in Russian].

Submitted 22.06.2018