



Горський П.В.

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



Разіньков В.В.

ВПЛИВ ГЕОМЕТРІЇ КОНТЕЙНЕРА НА ОРІЄНТАЦІЮ ТА СТУПІНЬ ПАРАЛЕЛЬНОСТІ ПЛОЩИН СПАЙНОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ТЕЛУРИДУ ВІСМУТУ

В статті шляхом розв'язання рівняння теплопровідності для циліндричного та щілинного контейнерів показано, що за однієї і тієї ж питомої потужності нагрівника і однієї і тієї ж температури зовнішніх стінок контейнера поперечний градієнт температури у розплаві тим більший, чим більшим є діаметр циліндричного або ширина щілинного контейнера. Окрім того показано, що в ідеалізованому випадку фронт кристалізації в разі застосування циліндричного контейнера має форму параболоїда обертання, а в разі застосування щілинного контейнера – форму параболічного циліндра з твірними, паралельними до довгої сторони поперечного перерізу контейнера, яка істотно ближча до плоскої. Але діаметр циліндричного контейнера різко зменшити не можна, в той час, як ширину щілини щілинного контейнера можна зменшити до мінімальної величини, яка є технологічно прийнятною для подальшого розрізання отриманої монокристалічної пластини у вигляді прямокутного паралелепіпеда на гілки. Ця обставина разом з можливістю обертання печі Бріджмена навколо вертикальної вісі з оптимальною кутовою швидкістю з метою згладжування поперечного градієнту температури дає можливість за умови застосування щілинних контейнерів максимально наблизити форму фронту кристалізації до плоскої, і, отже, домогтися максимальної паралельності площин спайності монокристалу до широких граней контейнера та максимальної однорідності розподілу легуючих домішок в отриманому монокристалі. Бібл., рис., табл..

Ключові слова: щілинний контейнер, циліндричний контейнер, питома потужність нагрівника, форма фронту кристалізації, параболоїд обертання, параболічний циліндр, максимальний градієнт температури, ступінь паралельності площин спайності до широких граней щілинного контейнера, ступінь однорідності розподілу домішок у монокристалі.

Вступ

Відомо, що на якість термоелектричного матеріалу істотним чином впливають концентраційні неоднорідності, які виникають у процесі спрямованої кристалізації з розплаву [1]. Як зазначалось раніше, на виникнення цих концентраційних неоднорідностей істотним чином впливає співвідношення між поздовжнім градієнтом температури поблизу фронту

кристалізації та швидкістю росту. У відповідності з наближеною оцінкою Тілера [2] концентраційне переохолодження виникає, якщо відношення (G/v) поздовжнього градієнта температури G до швидкості росту v монокристалу у напрямку цього градієнта менше за певну критичну величину:

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

В цій формулі m – нахил лінії ліквідусу, C_0 – концентрація домішок у основній масі розплаву, K_0 – коефіцієнт розподілу домішки, D_0 – коефіцієнт дифузії домішки у розплаві.

Нерівномірний розподіл домішок та концентрації вільних носіїв заряду є основним чинником впливу умов росту на властивості термоелектричних матеріалів. В [1] зазначається, що за інших рівних умов безрозмірна термоелектрична ефективність матеріалу тим більша, чим більшим є відношення (G/v) .

Вважається, що існують дві групи неоднорідностей, які відрізняються за протяжністю та причинами їх виникнення: макронеоднорідності з масштабами, порівняними з розмірами зразка та мікронеоднорідності з масштабами, істотно меншими за розміри зразка. До макронеоднорідностей належить, зокрема, монотонна зміна складу матеріалу за перерізом і довжиною зливків, вирощених з розплаву шляхом спрямованої кристалізації. Зміна складу матеріалу за перерізом пов'язана з неплоскою (зазвичай увігнутою в бік твердої фази) формою фронту кристалізації, спотвореною виділенням теплоти кристалізації та дією поперечних теплових потоків у зливку. Швидкість росту та умови конвекції у різних ділянках неплоского фронту кристалізації різні і це веде до зміни ефективного коефіцієнту розподілу і до зміни складу по перерізу зливку. А на поперечний градієнт температури і можливість керування ним, а, отже, і фронтом кристалізації, істотно впливає геометрія поперечного перерізу контейнера (щілинна чи циліндрична). Саме аналіз різних аспектів цього впливу і є метою даної статті.

Опис фізичної моделі процесу вирощування монокристалів телуриду вісмуту у щілинному контейнері

Фізичну модель процесу росту монокристалів телуриду вісмуту у щілинному контейнері зображено на рис. 1.

У відповідності з цією моделлю ріст монокристалу телуриду вісмуту найбільш інтенсивно відбувається по площинах спайності. При цьому кожен новий шар 1 складається з орієнтованих гексагональних «стовпчиків». Цей шар поступово наростає поверх попереднього шару 2. При цьому єдиним безконкурентним зародком слугує затвердлий об'єм зі своїми площинами спайності 3, який і росте, поглинаючи речовину з розплаву 4. З моделі зрозуміло, що при вирощуванні у щілинному контейнері фронт кристалізації був би ідеально плоским, якби був відсутній поперечний градієнт температури у перерізі контейнера, а мав би місце лише осьовий (поздовжній) градієнт, і, окрім того, коефіцієнт розподілу легуючих домішок був

би якомога ближчим до одиниці. Тоді б всі шари монокристалу росли б одночасно з однаковою швидкістю і їх орієнтація відносно широких граней щільного контейнера була б близькою до ідеальної. Однак насправді поперечний градієнт температури існує. Окрім того внаслідок більшої чи меншої неоднорідності розподілу легуючих домішок у кристалі від координат у площині поперечного перерізу контейнера виявляються залежними температура плавлення, коефіцієнти дифузії складових твердої фази і розплаву, теплопровідність та питома теплоємність їх, теплота фазового переходу, коефіцієнт поверхневого натягу на межі «тверда фаза-розплав». Внаслідок цього фронт кристалізації не лише не є плоским і навіть не являє собою якоїсь гладкої, хоча і неплоскої, поверхні, а й має своєрідну «східчасту» структуру [1, 2].

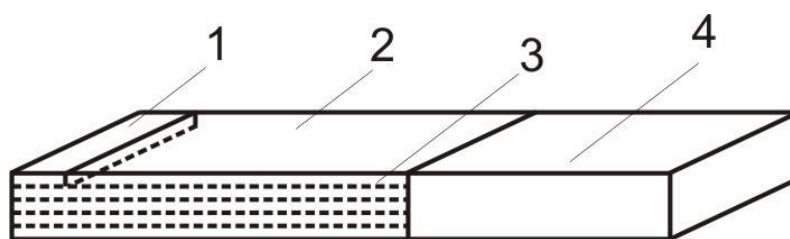


Рис. 1. Фізична модель росту монокристалів телуриду вісмуту у щільному контейнері:

1)наростаючий шар, паралельний до площин спайності; 2)попередній шар;

3)площини спайності затвердлого об'єму; 4)розплав

З усього сказаного зрозуміло, що форма фронту кристалізації і характер розподілу легуючих домішок у вирощеному монокристалі істотним чином залежить від геометрії контейнера, тобто від форми його поперечного перерізу. Розглянемо дане питання більш докладно.

Вплив геометрії контейнера на розподіл температури у процесі вирощування монокристалів телуриду вісмуту та на форму фронту кристалізації

На рис. 2 зображено поперечні перерізи щільного та традиційного циліндричного контейнерів.

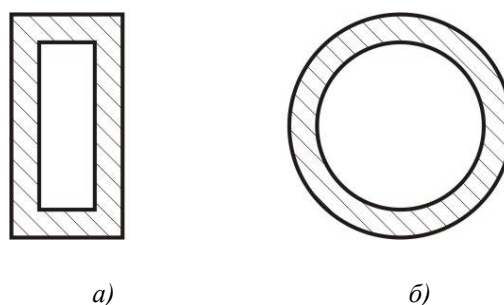


Рис. 2. Поперечні перерізи контейнерів: а)щільного;

б)традиційного циліндричного

Розглянемо задачу про стаціонарний розподіл температури у цих контейнерах у максимально спрощеній постановці, яка, однак, дасть можливість правильно уявити форму фронту кристалізації. Будемо вважати, що тепло надходить до речовини, яка міститься у контейнерах, з боку зовнішніх стінок. Потужність теплового потоку, яка надходить до одиниці об'єму речовини будемо вважати в обох випадках однаковою. У випадку щільного контейнера (рис. 2а) стаціонарне рівняння теплопровідності матиме вигляд:

$$\frac{d^2T}{dx^2} = \frac{q}{\kappa} (q > 0), \quad (1)$$

де q – теплова потужність, яка надходить до одиниці об’єму речовини у контейнері, κ – її теплопровідність.

Розв’язок цього рівняння за граничних умов $T(l/2) = T(-l/2) = T_0$, де l – ширина щілини, матиме вигляд:

$$T = \frac{q}{2\kappa} \left(x^2 - \frac{l^2}{4} \right) + T_0. \quad (2)$$

У відповідності з (2) максимальне значення поперечного градієнту температури при застосуванні щілинного контейнера дорівнює:

$$G_{t\max} = ql/2\kappa. \quad (3)$$

У випадку циліндричного контейнера рівняння (1) набуває вигляду:

$$\frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) = \frac{q}{\kappa}. \quad (4)$$

Його несингулярний розв’язок за граничної умови $T(R) = T_0$, де R – внутрішній радіус контейнера, має вигляд:

$$T = T_0 + \frac{q}{4\kappa} (r^2 - R^2). \quad (5)$$

В цьому випадку максимальне значення поперечного градієнту температури дорівнює:

$$G_{t\max} = qR/2\kappa = qD/4\kappa, \quad (6)$$

де D – внутрішній діаметр циліндричного контейнера.

Фронти кристалізації у наближенні однорідного розподілу домішок для розглянутих випадків зображено на рис. 3. та 4.

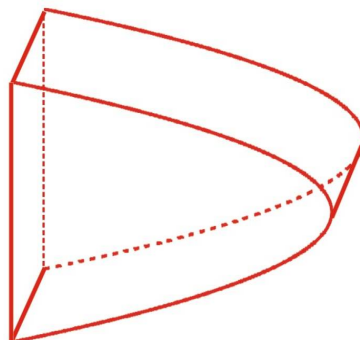


Рис.3. Форма фронту кристалізації у випадку щілинного контейнера

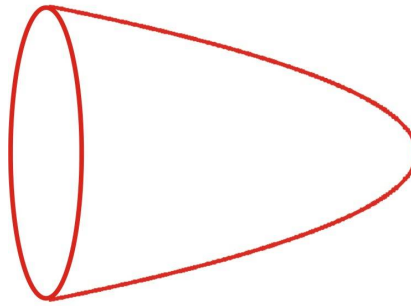


Рис.4. Форма фронту кристалізації у випадку традиційного циліндричного контейнера

З рис. 3 та 4 видно, що у випадку щілинного контейнера фронт кристалізації має форму параболічного циліндра, а у випадку традиційного циліндричного контейнера – форму параболоїда обертання. Саме ця відмінність створює принципово різні умови росту монокристалу телуриду вісмуту при його вирощуванні у цих контейнерах методом Бріджмена. У випадку щілинного контейнера монокристал, що росте, внаслідок спільної дії затравки та сили тяжіння являє собою сукупність шарів, паралельних до широких граней контейнера. Внаслідок наявності поперечного градієнту температури ці шари ростуть з дещо різною швидкістю, внаслідок чого поверхня параболічного циліндра є їх обвідною. Але з формули (3) випливає, що зробивши ширину контейнера малою, і, отже, відношення довгої сторони прямокутного поперечного перерізу контейнера до короткої достатньо великим, можна зробити максимум поперечного градієнту температури малим, і, отже, домогтися майже ідеальної паралельності площин спайності до широких граней контейнера. Таким чином, коротку сторону поперечного перерізу щілинного контейнера слід робити мінімально допустимою технологічним процесом, в той час, як довгу сторону цього перерізу, навпаки, слід робити максимально допустимою технологічним процесом, тобто такою, щоб з отриманої монокристалічної пластини можна було отримати максимальну кількість термоелектричних гілок із заданими розмірами. Додатковим засобом компенсації поперечного градієнту температури може слугувати обертання печі Бріджмена навколо вертикальної вісі з оптимальною кутовою швидкістю. Але при цьому у відповідності зі співвідношенням (1), яке є вірним не лише для поздовжнього (осьового), але й для поперечного градієнту температури, слід зменшувати швидкість, і, отже, збільшувати час кристалізації.

У випадку вирощування монокристалів телуриду вісмуту методом Бріджмена у традиційному циліндричному контейнері має місце принципово інша ситуація. Монокристал у цьому випадку являє собою не сукупність широких площин, а сукупність паралельних векторів земного тяжіння брусків з порівняно малим поперечним перерізом, обвідною яких є поверхня параболоїда обертання. В такому випадку безконкурентний ріст монокристалу з єдиного надкритичного зародка вже не має місця, оскільки такого єдиного зародка, якщо не враховувати затравки, не існує. Більше того, наявність поперечного градієнту температури і викликана цим залежність коефіцієнту поверхневого натягу на межі «розплав-тверда фаза» від відстані до вісі циліндра може спричинити утворення дендритної структури, тим паче, що при використанні традиційного циліндричного контейнера не існує переважних напрямків росту монокристалу у поперечному перерізі. Таким чином, площини спайності, як це зазначено, наприклад, у описі до патенту [3] і у статті [4], можуть мати довільну орієнтацію. Це і спричиняє необхідність отримання термоелектричних гілок з неповних дисків, або їх ділянок.

З формули (6) на перший погляд може здатись, що у випадку циліндричного контейнера можна компенсувати поперечний градієнт температури шляхом зменшення діаметру контейнера. Але різке зменшення цього діаметру змусило б отримувати циліндричні термоелектричні гілки, що не є технологічним. З іншого боку великий діаметр зливку призвів би, навпаки, до різкого збільшення поперечного градієнту температури, що внаслідок температурної залежності коефіцієнту дифузії домішок у кристалі призвело б до різкої неоднорідності їх радіального розподілу, а, отже, не лише до істотного розкиду термоелектричних параметрів отримуваних гілок, а й до появи механічних напруг, які призвели б до виникнення у зливку поздовжніх тріщин, і, отже, до руйнування гілок, а тим самим – і до зниження виходу придатних виробів. Таким чином при вирощуванні монокристалів телуриду вісмуту та сплавів на його основі у традиційних циліндричних контейнерах виникає необхідність підбору оптимального діаметру контейнера.

Співставимо наші теоретичні результати з результатами експериментів інших авторів, які досліджували термоелектричні та міцнісні властивості сплавів на основі телуриду вісмуту, у тому числі вирощених у плоских щілинах [5–7].

У праці [5] досліджувалась міцність термоелектричних гілок зі сплавів на основі телуриду вісмуту p та n -типів виготовлених трьома способами. За першим способом гілки вирізались з вирощених у плоских щілинах суцільних пластин розміром $41 \times 49 \times 1.4$ мм. При цьому розмір 1.4 мм відповідав розміру перерізу гілки. За другим способом гілки виготовлялись збірними з пластин розміром $41 \times 49 \times 0.27$ мм. Пластини з'єднувались шляхом паяння з торців. За третім способом пластини розміром $41 \times 49 \times 0.27$ мм з'єднувались шляхом пресування. Кожним способом виготовлялось 20 зразків. Виявилось, що гілки, виготовлені за першим способом (за стандартної товщини пластини) мали середній модуль пружності для p та n -типу відповідно рівний 68.9 та 52.3 МПа за середньоквадратичного відхилення 27.7 та 14.5 МПа відповідно. Границя міцності цих гілок при згині склала 14.0 та 16.6 МПа відповідно за середньоквадратичного відхилення 3.76 та 4.92 МПа відповідно. Збірні гілки p та n -типу, виготовлені за другим способом, мали середній модуль пружності відповідно рівний 78.4 та 70.2 МПа за середньоквадратичного відхилення 18.0 та 9.7 МПа відповідно. Границя міцності цих гілок при згині склала 15.8 та 19.8 МПа відповідно за середньоквадратичного відхилення 3.2 та 1.86 МПа відповідно. Пресовані гілки, виготовлені за третім способом, мали середній модуль пружності відповідно рівний 72.9 та 82.8 МПа за середньоквадратичного відхилення 27.0 та 12.1 МПа відповідно. Границя міцності цих гілок при згині склала 12.5 та 17.8 МПа відповідно за середньоквадратичного відхилення 2.82 та 3.97 МПа відповідно. Таким чином ми бачимо, що зменшення ширини щілини сприяє як покращенню механічних характеристик гілок, так і покращенню відтворюваності цих характеристик.

У праці [6] досліджувався вплив умов вирощування злиwkів твердих розчинів $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ на анізотропію їх фізичних властивостей. Виявилось, що у разі вирощування в плоских щілинах (один з варіантів методу Бріджмена) спостерігається така структура зливку, в якій площини спайності не лише паралельні напрямку росту кристалу, що характерне і для традиційного зонного плавлення, але й практично паралельні одна одній та площині пластини, тобто широкій грані щілинного контейнера. Це дозволяє уникнути термопружних напруг, які виникають при спряженні зерен з різними коефіцієнтами термічного розширення. Злиwk отримувався у вигляді пластини товщиною, рівною стороні перерізу «гілки». Така пластинка є найбільш зручним об'єктом як для контролю характеристик, так і для наступного різання на гілки. Дослідження впливу швидкості кристалізації на текстуру починали з пластини товщиною 0.5

мм. Далі за вибраного часу кристалізації досліджували вплив товщини пластини на текстуру. Виявилось, що за швидкої кристалізації нормалі до площин $(11\bar{2}0)$ відхиляються на кути від 0 до 25° від вісі росту. При цьому спостерігається дендритна структура зливу, яка характеризується випадковим кристалографічним орієнтуванням кристалу відносно вісі росту. Текстура за довжиною зливу принципово не змінювалась. Збільшення часу кристалізації пластини до 120 хв призвело до придушення дендритного типу кристалізації. Результати дослідження текстури засвідчили, що до середини пластини нормалі до площин $(11\bar{2}0)$ орієнтовані вздовж вісі росту з незначним розсіюванням текстури до $3-4^{\circ}$ у центрі та на периферії пластини. За характером зміни орієнтації зерен по перерізу пластини було зроблено висновок, що фронт кристалізації є практично плоским. До середини пластини характер текстури та її розподіл за перерізом практично не змінювались. На відстані 30 мм від початку пластини в центральній частині орієнтація зерна зберігалась, але на краях пластини з'явилися невеликі зерна з відмінною від основного об'єму орієнтацією. Далі відхилення площин спайності від вісі зливу на краях пластини збільшується і складає з одного краю 8° , а з іншого – до 10° . Така зміна структури свідчить про викривлення фронту кристалізації.

При збільшенні часу кристалізації до 420 хв нормалі до площин спайності (0001) паралельні нормалі до площини пластини або відхилені від неї на 3° від площини, перпендикулярної до вісі росту з незначним розсіюванням $\pm 2^{\circ}$. Така орієнтація позитивно впливає на міцнісні характеристики матеріалу.

Чітка текстура матеріалу, за якої площини спайності орієнтовані паралельно до вісі росту, спостерігалась лише для товщини пластини, рівної 0.5 мм. За товщини пластини 1 мм нормалі до площин $(11\bar{2}0)$ для різних зерен відхилялись від вісі пластини на $2, 4, 7$ та 9° . Спостерігався вигин фронту кристалізації. За довжиною пластини товщиною 1 мм текстура принципово не змінювалась. За товщини пластини 1.4 мм нормалі до площин $(11\bar{2}0)$ відхилялись від вісі росту на кути до 10° . Дослідження текстури за довжиною пластини товщиною 1.4 мм засвідчило, що після середини пластини відхилення нормалей до площин $(11\bar{2}0)$ від вісі пластини збільшувалось і досягало 15° .

Контроль положення кристалографічних площин (0001) відносно площини пластини засвідчив, що зі збільшенням товщини пластини зростає розорієнтування площин спайності однієї відносно одної та відносно площини пластини. Таким чином і ці дані підтверджують наш висновок про те, що зменшення ширини щілини збільшує ступінь паралельності площин спайності однієї до одної і до широких граней щілинного контейнера.

У працях [7,8] показано, що на пластинах товщиною 1 мм придушити дендритний ріст та отримати чітку орієнтацію площин спайності відносно площини пластини з розсіюванням, яке не перевищувало 5° , вдалось лише за часів кристалізації в інтервалі 210 – 420 хв. Це підтверджує висновок про збільшення часу кристалізації у разі зменшення градієнту температури.

Висновки

1. Шляхом розв'язання рівняння теплопровідності встановлено, що внаслідок існування поперечного градієнту температури у наближенні однорідного розподілу легуючих домішок у кристалі фронт кристалізації у випадку щілинного контейнера має форму параболічного

циліндра з твірними, паралельними широкій стороні щілини, а у випадку традиційного циліндричного контейнера – форму параболоїда обертання.

2. Внаслідок таких особливостей фронту кристалізації монокристал у випадку щілинного контейнера являє собою сукупність шарів, паралельних до широких граней контейнера, які ростуть з різною швидкістю. Тому з метою досягнення близької до ідеальної паралельності площин спайності монокристалу до широких граней контейнера пропонується вузьку сторону щілини робити мінімально допустимою, а широку, навпаки – максимально допустимою технологічним процесом.
3. При вирощуванні монокристалів телуриду вісмуту та сплавів на його основі методом Бріджмена у традиційному щілинному контейнері компенсувати негативний вплив поперечного градієнту температури на форму фронту кристалізації шляхом зменшення діаметру контейнера не можна, оскільки це б призвело до необхідності виготовляти термоелектричні гілки циліндричної форми, що не технологічно. З іншого боку збільшення діаметру контейнера призвело б до зростання максимуму поперечного градієнту температури, що внаслідок різкої неоднорідності розподілу домішок у кристалі а також залежності коефіцієнту поверхневого натягу на межі «рідина-тверда фаза» від віддалі до вісі контейнера викликало б утворення у зливку дендритної структури, різкого розкиду термоелектричних параметрів отримуваних гілок а також зниження механічної міцності гілок внаслідок утворення у зливку поздовжніх тріщин внаслідок зростання механічних напруг. Отже існує необхідність вибору оптимального діаметру циліндричного контейнера.
4. Таким чином, існують очевидні беззаперечні переваги вирощування монокристалів телуриду вісмуту та сплавів на його основі у щілинному контейнері в порівнянні з традиційним циліндричним.

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. 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.
3. 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.
4. 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.
5. Воронин А.И. Механическая прочность ветвей термоэлементов на основе Bi_2Te_3 при различных методах их получения / А.И. Воронин, А.С. Осипков, Т.А. Горбатовская // Нано- и микросистемная техника. – 2010. – №2 (115) – С.17-21.
6. Бублик В.Т. Влияние условий выращивания слитков твердых растворов $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ на анизотропию физических свойств / В.Т. Бублик, А.И. Воронин, Е.А. Выговская [и др.] // Материалы электронной техники. – 2010. – №1. – С.58-62.

7. Аленков В.В. Влияние условий кристаллизации на структуру пластин твердых растворов термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 , выращенных из расплава / В.В. Аленков, Ю.М. Белов, В.Т. Бублик [и др.] // Материалы электронной техники. – 2008. – №2. – С.22-25.
8. Voronin A.I. Structure of profiled crystals based on solid solutions of Bi_2Te_3 and their X-ray diagnostics / A.I. Voronin, V.T. Bublik, N.Yu. Tabachkova, Yu.M. Belov // Journal of electronic materials. – 2011. – Vol.40. – No5. – P.794-800 (doi: 10.1007/s11664-011-1573-5).

Надійшла в редакцію 01.11.2018

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

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

²Черновицкий национальный университет
им. Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского, 2,
Черновцы, 58000, Украина

ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИИ КОНТЕЙНЕРА НА ОРИЕНТАЦИЮ И СТЕПЕНЬ ПАРАЛЛЕЛЬНОСТИ ПЛОСКОСТЕЙ СПАЙНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

В статье посредством решения уравнения теплопроводности для цилиндрического и целевого контейнеров показано, что при одной и той же удельной мощности нагревателя и одной и той же температуре внешних стенок контейнера поперечный градиент температуры в расплаве тем больше, чем больше ширина щели целевого контейнера или диаметр цилиндрического контейнера. Кроме того показано, что в идеализированном случае при использовании цилиндрического контейнера фронт кристаллизации имеет форму параболоида вращения, а при использовании целевого контейнера – форму параболического цилиндра с образующими, параллельными длинной стороне поперечного сечения контейнера. Но диаметр цилиндрического контейнера резко уменьшить нельзя, в то время как ширину щели можно снизить до минимальной величины, технологически приемлемой для дальнейшей резки полученной монокристаллической пластины в форме прямоугольного параллелепипеда на ветви. Это обстоятельство вместе с возможностью вращения печи Бриджмена вокруг вертикальной оси с оптимальной угловой скоростью с целью сглаживания поперечного градиента температуры дает возможность максимально приблизить форму фронта кристаллизации к плоской, и следовательно, добиться максимальной параллельности плоскостей спайности монокристалла широким граням целевого контейнера и максимальной однородности распределения легирующих примесей в полученном монокристалле. Библ. 4, рис. 4.

Ключевые слова: целевой контейнер, цилиндрический контейнер, удельная мощность нагревателя, форма фронта кристаллизации, параболоид вращения, параболический цилиндр, максимальный градиент температуры, степень параллельности плоскостей спайности широким граням целевого контейнера, степень однородности распределения примесей в монокристалле.

P.V. Gorskyi, doctor Phys.-math. Science^{1,2}
V.V.Razinkov, cand Phys-math. Science^{1,2}

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

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsiubynsky str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

INFLUENCE OF CONTAINER GEOMETRY ON THE ORIENTATION AND THE DEGREE OF PARALLELISM OF CLEAVAGE PLANES OF BISMUTH TELLURIDE SINGLE CRYSTALS

In the paper, by solving the heat conduction equation for a cylindrical and slotted container, it is shown that, with the same specific power of the heater and the same temperature of container exterior walls, the transverse temperature gradient in the melt is the greater, the larger the diameter of the cylindrical or the width of the slotted container. In addition, it is shown that in the idealized case, the crystallization front when using a cylindrical container has the shape of a paraboloid of revolution, and in the case of using a slotted container, the shape of a parabolic cylinder with generators parallel to the long side of the container cross section, which is significantly closer to flat. But the diameter of the cylindrical container cannot be drastically reduced, while the slot width of the slotted container can be reduced to the minimum value technologically acceptable for further cutting the resulting single-crystal plate in the shape of a rectangular parallelepiped into legs. This circumstance, together with the ability to rotate the Bridgman furnace around the vertical axis with the optimal angular velocity in order to smooth the transverse temperature gradient, makes it possible, under the condition of using slotted containers, to bring the crystallization front as close as possible to the flat one, and therefore to achieve maximum parallelism of the single crystal cleavage planes and maximum homogeneity of the distribution of dopants in the resulting single crystal. Bibl. 8, Fig. 4.

Key words: slotted container, cylinder container, specific power of the heater, crystallization front shape, paraboloid of revolution, parabolic cylinder, maximum temperature gradient, the degree of parallelism of cleavage planes to the wide edges of the slotted container, the degree of homogeneity of the distribution of impurities in a 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]. B.Ya.Moizhes (Ed.). Moscow: Nauka [in Russian].
2. Strutynska L.T., Zhikharevich V.V. (2012). Simulation of Bi₂Te₃ thermoelectric material growth by vertical zone melting method. *J.Thermoelectricity*, 2, 79-87.
3. *Patent of RF and Japan* (2000). Belov Yu.M., Maekawa H. Cast plate made of thermoelectric material.

4. Belov Ju. 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): –Taylor & Francis group, LLC CRC Press.
5. Voronin A.I., Osipkov A.S., Gorbatovskaia T.A. (2010). Mekhanicheskaiia prochnost vetvei termoelementov na osnove Bi_2Te_3 pri razlichnykh metodakh ikh polucheniia [Mechanical strength of thermoelement legs based on Bi_2Te_3 with different methods of their production]. *Nano-i mikrosistemnaia tekhnika – Nano- and Microsystems Technology*, 2 (115), 17-21.
6. Bublik V.T., Voronin A.I., Vygovskaya E.A., et al. (2010). Vliianiie uslovii vyrashchivaniia slitkov tverdykh rastvorov $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ na anisotropiiu fizicheskikh svoistv [Influence of conditions for growing $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ solid solutions on the anisotropy of physical properties]. *Materialy elektronnoi tekhniki – Electronic Materials*, 1, 58-62 [in Russian].
7. Alenkov V.V., Belov Yu.M., Bublik V.T., et al. (2008). Vliianiie uslovii kristallizatsii na strukturu plastin tverdykh rastvorov termoelektricheskikh materialov na osnove Bi_2Te_3 , vyrashchennykh iz rasplava [Influence of crystallization conditions on the structure of plates of solid solutions of Bi_2Te_3 based thermoelectric materials]. *Materialy elektronnoi tekhniki – Electronic Materials*, 2, 22-25 [in Russian].
8. Voronin A.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu., Belov Yu.M. (2011). Structure of profiled crystals based on solid solutions of Bi_2Te_3 and their X-ray diagnostics. *J. Electronic Materials*, 40, 5, P.794-800 (doi: 10.1007/s11664-011-1573-5).

Submitted 01.11.2018