

УДК 538.9



Горский П.В.

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

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, 58012, Украина

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ НА ОРИЕНТАЦИЮ ПЛОСКОСТЕЙ СПАЙНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА ОТНОСИТЕЛЬНО ШИРОКИХ ГРАНЕЙ ЦЕЛЕВОГО 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 целевого 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.

Введение

Методика выращивания монокристаллов термоэлектрических материалов в плоских щелях с получением слитков в форме параллелепипедов и изготовления из них термоэлектрических модулей описана в патенте [1] и работе [2]. В частности, в патенте [1] указывается, что при получении монокристаллов теллурида висмута в виде цилиндрических слитков их приходится в дальнейшем разрезать на диски, разрезаемые затем вдоль взаимно перпендикулярных вертикальных плоскостей. А поскольку плоскости спайности перпендикулярны плоскостям дисков, то диски часто разрушаются. Это вынуждает получать термоэлектрические ветви из неполных дисков или их участков, что приводит к образованию большого количества отходов. В силу произвольной ориентации плоскостей спайности слитка или вырезанного из него диска трудно получить из такого слитка пластинчатые элементы

одной длины, обладающие одинаковыми характеристиками и одинаковым сопротивлением резанию. Поэтому желательно иметь литую пластину слоистой структуры с параллельными плоскостями спайности, которую затем можно было бы разрезать на пластинчатые элементы и затем – на ветви, обладающие одинаковыми характеристиками. Из результатов работ [1, 2] следует, что если монокристалл в виде такой пластины выращивается в щелевом контейнере с плоскими стенками, то для достижения упомянутых выше положительных результатов угол между широкими гранями контейнера и плоскостями спайности монокристалла теллурида висмута не должен превышать 5°C другой стороны, в противовес этому, в патенте [3] описывается технология создания тонкопленочных термоэлектрических элементов, которая, напротив, предусматривает угол наклона плоскостей спайности под углом от 30° до 90° к подложке. В силу этого естественным образом возникает задача анализа влияния различных факторов на угол между плоскостями спайности монокристалла теллурида висмута и широкими гранями щелевого контейнера.

Как известно, монокристаллический теллурид висмута и сплавы на его основе обладают плоскостями спайности (гексагональными слоями), по которым наиболее интенсивно растут. В силу анизотропии теплопроводности и электропроводности этих монокристаллов термоэлектрические модули выгодно изготавливать так, чтобы вектора плотности электрического тока и градиента температуры лежали в плоскости слоев. А это означает, что плоскости коммутационных электродов должны быть перпендикулярны плоскостям слоев. Отклонение от этой перпендикулярности должно быть минимально возможным с тем, чтобы с одной стороны эффективность модуля была максимальной, а с другой – чтобы он не разрушился при воздействии механических нагрузок и температурных напряжений, вызванных тепловым расширением элементов модуля при его неравномерном нагреве. Для достижения этих целей также необходимо обеспечить минимальный угол между плоскостями спайности монокристалла и широкими гранями щелевого контейнера. Достичь этого можно несколькими путями. С одной стороны, можно оптимизировать геометрию контейнера и режим работы установки Бриджмена таким образом, чтобы минимизировать поперечный градиент температуры и надлежащим образом соотносить его со скоростью выращивания монокристалла. С другой стороны, можно выбрать соприкасающиеся непосредственно с расплавом и растущим монокристаллом прокладочные материалы для контейнера таким образом, чтобы добиться минимального угла между плоскостями спайности монокристалла теллурида висмута и широкими гранями щелевого контейнера за счет управления поверхностными явлениями на границах «стенка контейнера-расплав» и «стенка контейнера-твердая фаза». Эти подходы можно применять и в сочетании друг с другом. Однако реализация первого подхода требует детального теплового расчета контейнера и установки в целом, что не является целью настоящей статьи.

Влияние поверхностных явлений на образование зародышей твердой фазы и их рост рассматривалось в работах [4-8] и монографии [9]. Однако это рассмотрение по преимуществу касалось процессов, происходящих при горизонтальной зонной плавке. В то же время нами в работе [10] было показано, что анизотропия скорости роста монокристаллов теллурида висмута и сплавов на его основе и обусловленная ею анизотропия коэффициента поверхностного натяжения на границе «твердая фаза-расплав» обуславливает бесконкурентный рост монокристаллов по плоскостям спайности. Это позволяет получать монокристаллические плоские пластины упомянутых сплавов в процессе вертикальной кристаллизации методом

Бриджмена с использованием специальных контейнеров с полостями в виде прямоугольных параллелепипедов.

В работе [7] рассматривалась кинетика образования зародышей в гетерогенных системах с учетом капиллярных явлений. Однако в этой работе стенка контейнера также предполагалась расположенной горизонтально. Мы же рассмотрим этот процесс при вертикальном расположении широких граней контейнера, которое имеет место, например, при вертикальной перекристаллизации методом Бриджмена. В этом случае возникает необходимость дополнительного учета влияния силы тяжести.

Таким образом, целью является рассмотрение поверхностных явлений на границе «стенка контейнера – расплав» и «стенка контейнера – твердая фаза» при вертикальной кристаллизации, т.е. при воздействии силы тяжести, и их влияния на угол между плоскостями спайности монокристалла теллурида висмута и широкими гранями щелевого контейнера.

Анализ условий механического равновесия зародыша твердой фазы на границе со стенкой контейнера и вывод выражения для угла

Физическая модель рассматриваемой задачи о механическом равновесии зародыша твердой фазы на вертикально расположенной плоской стенке контейнера изображена на рис. 1.

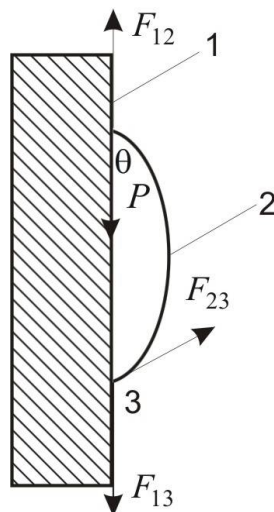


Рис. 1. Физическая модель задачи. 1 – стенка контейнера; 2 – зародыш твердой фазы; 3 – расплав; θ – краевой угол; P – вес зародыша; F_{12} , F_{13} , F_{23} – силы поверхностного натяжения, действующие на границах «стенка контейнера – зародыш», «стенка контейнера – расплав» и «зародыш – расплав», соответственно.

Проектируя силы, действующие на зародыш твердой фазы, на вертикальное направление, и считая зародыш сферическим сегментом, получим условие механического равновесия зародыша на вертикальной плоской стенке контейнера в следующем виде:

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

где γ_{12} , γ_{13} , γ_{23} – коэффициенты поверхностного натяжения на границах «стенка контейнера – зародыш», «стенка контейнера – расплав» и «зародыш – расплав», соответственно; ρ – плотность твердой фазы; g – ускорение свободного падения; r – радиус основания сферического сегмента.

При малых θ , ограничиваясь в уравнении (1) первым не исчезающим членом по θ , получим:

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

Из соотношения (2) следует, что при условии $\gamma_{13} - \gamma_{12} = \gamma_{23}$ ориентация плоскостей спайности будет наилучшей, поскольку они будут идеально параллельны широким граням контейнера.

Детализируем выражение (2). С этой целью вначале оценим коэффициент поверхностного натяжения γ_{23} на границе «зародыш-расплав» без учета анизотропии для теллурида висмута, для чего воспользуемся полуэмпирическим подходом, развитым в работе [5]. Из ее результатов следует, что этот коэффициент с достаточной точностью является линейной функцией теплоты образования соединения ΔH_f и равен:

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

где ρ – плотность кристалла, M – его молекулярный вес, N_A – число Авогадро. По поводу эмпирического коэффициента 0.385 отметим, что в силу отсутствия конкретных экспериментальных данных, касающихся зародышеобразования в малых каплях расплава теллурида висмута, этот коэффициент взят равным среднему арифметическому наибольшего и наименьшего значений, приведенных в работе [4]. Величины теплоты образования и плотности теллурида висмута взяты из монографии [9]. После подстановки числовых значений в формулу (3) получим $\gamma_{23} = 0.158$ Дж/м². По поводу этого результата отметим, что он находится в пределах интервала значений коэффициента поверхностного натяжения на границе «зародыш-расплав», приведенных в работе [5] для ряда других материалов, а именно льда, металлов и некоторых элементарных полупроводников (0.024 ÷ 0.240 Дж/м²), но не совпадает ни с одним из них.

Далее для того, чтобы исключить из выражения (2) неизвестные величины γ_{12} и γ_{13} , однозначно выразив угол между плоскостями спайности монокристалла теллурида висмута и широкими гранями щелевого контейнера при выращивании методом Бриджмена через γ_{23} , рассмотрим дополнительно условие равновесия зародыша в виде сферического сегмента на горизонтальной плоской поверхности. Оно получается из условия (1) при $g = 0$. Из него следует, что выражение (2) для этого угла может быть представлено так:

$$|\theta| = \frac{216 m^2 \gamma_{23}}{\pi^2 r_h^6 \rho^3 g r_v^2}, \quad (4)$$

где m – масса зародыша; r_h – радиус основания зародыша, образующегося на стенке контейнера при его горизонтальном расположении; r_v – радиус основания зародыша, образующегося на стенке контейнера при его вертикальном расположении. Отсюда ясно, что, по возможности, для контейнеров или прокладок следует выбирать такие материалы, на горизонтальной плоской поверхности которых заданная масса термоэлектрического материала, будучи нагрета до температуры плавления, при последующем растекании образовавшегося расплава и его затвердевании образует слой наибольшей площади, поскольку угол между плоскостями спайности монокристалла и широкими гранями контейнера обратно пропорционален кубу этой площади. Но в случае вертикальной поверхности для одной и той же массы имеет место

неравенство $r_v^2 \geq r_h^2$, поскольку действие силы тяжести способствует растеканию расплава. Следовательно, можно написать следующее неравенство:

$$|\theta| \leq \frac{216m^2\gamma_{23}}{\pi^2 r_h^8 \rho^3 g}. \quad (5)$$

Поэтому получается, что угол между плоскостями спайности монокристалла теллурида висмута и широкими гранями контейнера при его выращивании в вертикальном щелевом кристаллизаторе обратно пропорционален восьмой степени радиуса или четвертой степени площади слоя, образующегося при растекании и последующем затвердевании заданной массы расплава на горизонтальной поверхности. Таким образом, например, увеличение радиуса слоя на 10 % означает уменьшение угла между плоскостями спайности монокристалла и широкими гранями щелевого контейнера приблизительно в 2 раза. Подставив ранее оговоренное значение γ_{23} и плотность материала $\rho = 6809 \text{ кг/м}^3$, а также полагая, что $\theta = 5^\circ$, получим следующую зависимость между массой материала и радиусом слоя, который он образует после доведения до температуры плавления, растекания расплава и его последующего затвердевания:

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

где r_h измеряется в сантиметрах, а m – в граммах. Эта зависимость изображена на рис. 2

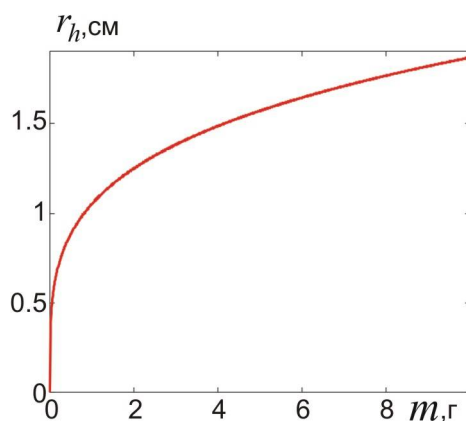


Рис. 2. Зависимость радиуса слоя, образуемого термоэлектрическим материалом на основе теллурида висмута на горизонтальной поверхности после расплавления, растекания расплава и последующего затвердевания, от массы образца материала, соответствующая углу между плоскостями спайности монокристалла и широкими гранями щелевого контейнера, равному 5° .

Из этой зависимости следует, что, например, образец цилиндрической формы с диаметром 11 мм и высотой 3.4 мм, имеющий массу 2.2 г, при угле между плоскостями спайности и широкими гранями щелевого контейнера равному 5° и условии, что справедлива приведенная выше оценка коэффициента поверхностного натяжения на границе «расплавленная фаза», после расплавления и последующего затвердевания на горизонтальной поверхности должен образовывать слой с диаметром около 25 мм. Но это наиболее жесткое требование, выполнение которого гарантирует достижение требуемого или меньшего угла между плоскостями спайности и широкой гранью щелевого контейнера. Для того, чтобы сделать его другим, необходимо знать соотношение между радиусами r_h и r_v . Однако для того, чтобы радиус слоя на горизонтальной поверхности, гарантирующий достижение заданного угла

наклона плоскостей спайности к плоскости широкой грани контейнера, уменьшился, например, вдвое, необходимо, чтобы радиус слоя при его образовании на вертикальной поверхности в 16 раз превысил радиус слоя, образующегося на горизонтальной поверхности, что вряд ли имеет место в действительности. А если эти радиусы сопоставимы, то зависимость, изображенная на рис. 2, определяет область, в которой требуемая ориентация плоскостей спайности монокристалла по отношению к широким граням щелевого контейнера достижима уже в силу анизотропии скорости роста монокристалла. Указанная область лежит выше кривой, изображенной на рис. 2. Но если реальная зависимость $r_h(m)$ лежит ниже этой кривой, то следует считать, что сама по себе анизотропия роста монокристалла на основе теллурида висмута способна обеспечить только параллельность его плоскостей спайности друг другу, но не плоскости контейнера. Это имеет место потому, что не удовлетворяется равенство $\gamma_{13} - \gamma_{23} - \gamma_{12} = 0$. Следовательно, приемлемую ориентацию плоскостей спайности монокристалла по отношению к широким граням щелевого контейнера при вертикальной кристаллизации можно обеспечить только принудительно, применяя затравку или острие. На первый взгляд такое утверждение противоречит выводам работы [10], но это противоречие является кажущимся, поскольку в этой работе рассматривались только поверхностные явления на границе «твердая фаза – расплав», но не на границе твердой фазы и расплава со стенкой контейнера.

Полученные результаты допускают обобщение на случай произвольного угла наклона плоскостей спайности монокристалла к плоскостям широких граней щелевого контейнера. Полученная для этого случая зависимость упомянутого угла от радиуса слоя, образуемого после расплавления и последующего затвердевания навески материала массой в 2 г на горизонтальной поверхности, изображена на рис. 3. Расчет выполнен для наихудшего случая, т.е. в предположении, что радиусы слоев, образуемых на горизонтальной и вертикальной поверхностях одинаковы.

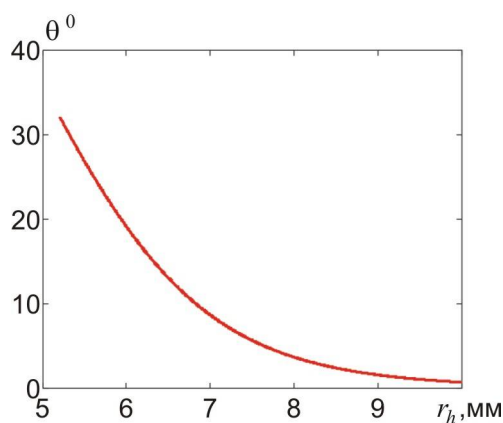


Рис. 3. Зависимость угла между плоскостями спайности монокристалла и широкой гранью щелевого контейнера от радиуса слоя, образуемого на горизонтальной плоской поверхности, для произвольных углов.

Из полученной зависимости следует, что если радиус упомянутого слоя превышает 7.65 мм, то угол между плоскостями спайности не превышает 5^0 .

Однако, если учесть влияние силы тяжести на радиус слоя, то, считая зародыш твердой фазы сферическим сегментом, получаем следующее уравнение для определения угла наклона плоскостей спайности относительно широких граней щелевого контейнера:

$$2\pi\gamma_{23}(\cos\theta - \cos\theta_0) \cdot \sqrt[3]{m/[\pi\rho f(\theta)]} - mg = 0, \quad (7)$$

где функция $f(\theta)$ имеет вид:

$$f(\theta) = \frac{2(1 - \cos\theta)}{3\sin^3\theta} - \frac{\text{ctg}\theta}{3}, \quad (8)$$

а угол θ_0 определяется из условия $m/\pi r_0^3 f(\theta_0) = 1$. Результаты этого расчета представлены на рис. 4.

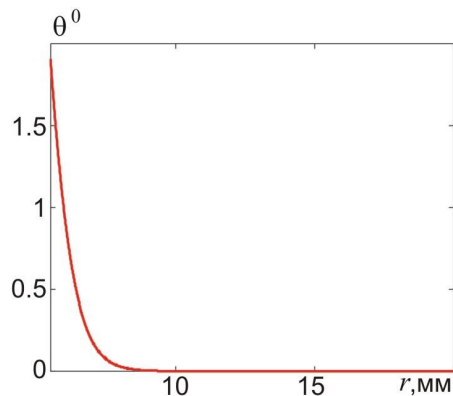


Рис. 4. Зависимость угла между плоскостями спайности монокристалла и широкой гранью щелевого контейнера от радиуса слоя, образуемого на горизонтальной плоской поверхности, при учете влияния силы тяжести на радиус слоя, образуемого на вертикальной плоской поверхности.

Из рис. 4 на первый взгляд может показаться, что само по себе действие силы тяжести при вертикальной перекристаллизации автоматически обеспечивает приемлемый наклон плоскостей спайности монокристалла к широкой грани щелевого контейнера. Но на самом деле действие силы тяжести имеет место только в вертикальном направлении и определяет ориентацию плоскостей спайности только по отношению к этому направлению. Однако они могут оказаться определенным образом повернутыми вокруг оси, совпадающей с вертикальной осью контейнера. На этот угол поворота сила тяжести не влияет, и он определяется зависимостью, характерной для горизонтальной поверхности. Эта зависимость изображена на рис. 5.

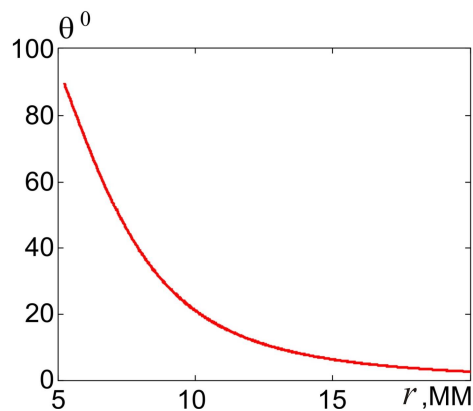


Рис. 5. Зависимость угла поворота плоскостей спайности монокристалла вокруг вертикальной оси контейнера от радиуса слоя, образуемого на горизонтальной плоской поверхности.

А из этой зависимости следует, что для того, чтобы упомянутый угол поворота не превышал 5° , радиус слоя должен быть не менее 16.5 мм. В противном случае требуемую ориентацию следует создавать принудительно, применяя, например, затравку.

Выводы

1. Путем решения уравнений равновесия зародыша твердой фазы на плоской стенке вертикального щелевого контейнера при ее горизонтальном и вертикальном расположениях, показано, что угол разориентации плоскостей спайности по отношению к вертикально расположенным широким граням контейнера прямо пропорционален коэффициенту поверхностного натяжения на границе «твердая фаза – расплав».
2. Показано, что в случае весьма малых углов упомянутый угол обратно пропорционален восьмой степени радиуса основания зародыша, образующегося на горизонтальной плоской поверхности из того же материала, что и контейнер.
3. Рассчитана поверхностная энергия на границе «зародыш – расплав» для теллурида висмута и установлено, что ее значение, определяющее угол разориентации плоскостей спайности монокристалла по отношению к широким граням контейнера, составляет 0.158 Дж/м^2 .
4. Установлено, что при прочих равных условиях наилучшим материалом для контейнера с точки зрения обеспечения максимальной параллельности плоскостей спайности монокристалла широким граням контейнера является такой, на горизонтальной плоской поверхности которого заданная масса термоэлектрического материала, будучи доведена до температуры плавления, при последующем растекании и затвердевании расплава образует слой наибольшей площади, поскольку угол разориентации плоскостей спайности монокристалла по отношению к широким граням контейнера убывает с возрастанием этой площади.
5. Показано, что затравку при выращивании монокристаллов теллурида висмута в вертикальном щелевом кристаллизаторе можно не применять только тогда, когда радиус слоя, образуемого цилиндрической навеской материала в 2 г при ее расплавлении и последующем затвердевании на горизонтальной плоской поверхности материала контейнера, составляет более 16.5 мм.

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность акад. Л.И. Анатычуку за предложенную тему исследования и полезное, конструктивное обсуждение результатов работы.

Литература

1. Белов Ю.М., Маева Н. Литая пластина, изготовленная из термоэлектрического материала. – Патент РФ и Японии. – Оpubл.10.12.2000, заявка от 01.08.1998. –Патент обладатели: 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. – М.: Metallurgizdat. – 1962. – 409 с.
 9. Авдонин Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации / Н.А. Авдонин // Латвийский государственный ордена Трудового Красного Знамени университет им. П. Стучки. – Рига: Зинатне – 1980. – 180 с.
 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. – 320 с.

Поступила в редакцию 22.06.2018

P.V. Gorskiy, *Doctor 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*;

²Yu.Fedkovych Chernivtsi National University,
2, Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine

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: Zhidkiye metally i zatverdevaniye [In: Liquid metals and solidification]*. Moscow: Metallurgizdat [in Russian].
9. Avdonin N.A. (1980). *Matematicheskoye opisaniye 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). *Poluprovodnikovyye termoelektricheskiye materialy na osnove Bi_2Te_3 [Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3]*. Moscow: Nauka [in Russian].

Submitted 22.06.2018