

Invenția se referă la domeniul de producere a materialelor termoelectrice cu anizotropie direcționată, și anume la un procedeu de recristalizare a microfirului de bismut în izolație de sticlă.

Este cunoscut un procedeu de creștere a monocristalelor din masa topită prin tragerea monocristalului cu ajutorul unui germen de cristalizare, care efectuează o mișcare pe direcție orizontală. Procesul de creștere a monocristalului are loc într-o luntre de cuarț, care se află într-o fiolă, din care este evacuat aerul, situată pe suport orizontal. Zona topită în luntrea de cuarț, care asigură inițial omogenizarea materialului, este deplasată cu o viteză mică constantă cu un număr par de deplasări complete de la un capăt la alt capăt al fiolei. Ultima deplasare a zonei topite are loc după contactul cu germenele de cristalizare, care este începutul creșterii monocristalului de orientare cristalografică corespunzătoare [1].

Dezavantajul acestui procedeu constă în necesitatea de a asigura contactul inițial al agentului de cristalizare, adică un cristal special orientat, cu topitura (sau zona de topire) cristalului recristalizat.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de recristalizare a firului de bismut în izolație de sticlă, care constă în aceea că un capăt al firului de bismut se încălzește până la temperatura de topire, cu formarea unei zone topite foarte înguste, care se aduce în contact cu un germen monocristalin rece sub formă de fir de diametru mai mare, cu axa cristalografică  $C_3$  direcționată de-a lungul axei firului, de la care zona topită se recristalizează, preluând direcția axelor cristalografice ale germenului monocristalin, totodată topirea și recristalizarea firului de bismut se efectuează treptat, de la capătul de contact cu suprafața germenului până la celălalt capăt al lui [2].

Dezavantajele acestui procedeu constă în necesitatea pregătirii cristalului, agentului de cristalizare, cu amplasarea necesară a axelor cristalografice, contact greu de controlat al părții topite a agentului de cristalizare cu partea topită a miezului microfirului (în special în cazul recristalizării microfirului cu diametrul intern  $d < 1 \mu\text{m}$ ), lungimea microfirului recristalizat este limitată de dimensiunile instalației, practic este imposibil de a recristaliza microfibre cu miezul discontinuu.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu de recristalizare a microfirului din material anizotrop în înveliș de sticlă de o lungime nedeterminată.

Procedeu, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că microfirul de bismut în mișcare se încălzește până la temperatura de topire, cu formarea unei zone topite, care se deplasează de-a lungul mișcării microfirului printr-un condensator care generează un câmp electric puternic, unde se recristalizează într-un cristalizator de apă cu direcția axei cristalografice  $C_3$  a microfirului în direcția câmpului electric, totodată condensatorul este executat din două plăci de cupru amplasate la o distanță de 1 cm una față de alta.

În materialul anizotrop (de exemplu Bi și aliajele Bi-Sb) impactul extern poate contribui la creșterea cristalului cu orientarea cristalografică necesară. Exemplu de astfel de impact asupra procesului de creștere a cristalelor monocristaline filiforme de Bi ( $d=40\dots 200 \text{ nm}$ ) din soluția de bismutat de sodiu ( $\text{NaBiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) în etilenglicol la temperatura de  $210^\circ\text{C}$  în prezența câmpului magnetic puternic  $B_{\text{max}}=8 \text{ T}$  este prezentat în lucrarea - Y. Xu, Z. Ren, W. Ren, G. Cao, K. Deng, and Y. Zhong. Magnetic-field-assisted solvothermal growth of single-crystalline bismuth nanowires. *Nanotechnology*, v. 19, 2008, p. 115602. În câmp magnetic de 8 T, 90% la ieșire constituiau nanofire cu diametru de  $d=40\dots 200 \text{ nm}$  și lungimi de zeci de  $\mu\text{m}$ . Conform XRD axa  $C_3$  a fost orientată de-a lungul axei microfiredor.

Microfirul de Bi și Bi-Sb, obținut prin metoda Ulitovschi, turnat la frecvență înaltă din faza lichidă într-un capilar de sticlă, prezintă un monocristal cilindric cu orientarea cristalografică  $(10\bar{1}1)$  de-a lungul axei firului; la această orientare cristalografică axa bisectoare  $C_1$  este înclinată față de axa firului în planul bisectoarei-trigonalei la un unghi de  $19,5^\circ$ , axa trigonală  $C_3$  este înclinată față de axa firului la un unghi de  $\sim 70^\circ$ , iar una din axe binare  $C_2$  este perpendiculară axei firului [Y. Lin, X. Sun, and M. Dresselhaus. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires. *Physical Review B*, v. 62, 2000, p. 4610; D. Gitsu, L. Konopko, A. Nikolaeva, and T. Huber. Pressure-dependent thermopower of individual Bi nanowires. *Applied Physics Letters*, v. 86, 2005, p. 102105].

Datorită anizotropiei puternice a constantei dielectrice în Bi și Bi-Sb, la creșterea monocristalelor din topitură în locul agentului de cristalizare poate fi aplicat câmpul electric puternic. Acțiunea unui astfel de câmp la frontul de cristalizare din topitură (în zona gradientului de temperatură) contribuie la creșterea monocristalului cu axa cristalografică principală  $C_3$  orientată de-a lungul câmpului electric.

Avantajele procedurii propus sunt:

- pre-instalare ușoară pentru a începe procesul de recristalizare: nu este necesar de a asigura la începutul procesului un contact dificil de controlat a părții topite a agentului de cristalizare cu partea topită a miezului microfirului;
- simplitatea asigurării orientării necesare a axei cristalografice principale  $C_3$  în microfirul recristalizat: este suficient de a roti normala la plăcile condensatorului, prin care trece microfirul, sub un anumit unghi față de axa microfirului;
- posibilitatea de a recristaliza microfibre lungi de Bi și Bi-Sb cu o lungime arbitrară în înveliș de sticlă cu un număr nelimitat de întreruperi a miezului microfirului;
- posibilitatea de a recristaliza microfibre lungi de Bi și Bi-Sb cu o lungime arbitrară în înveliș de sticlă. Deoarece materialul sursă prezintă un microfir lung în izolație de sticlă obținut prin metoda Ulitovschi, înfășurat pe o bobină de alimentare, atunci monocristalul recristalizat cu orientarea necesară a axei  $C_3$  poate avea o lungime arbitrară, practic, poate fi recristalizat tot microfirul de pe bobină;

Invenția se explică prin desenele din fig. 1-5, care reprezintă:

- fig. 1, schema instalației pentru realizarea procedurii revendicate, cu amplasarea axei cristalografice principale  $C_3$  perpendicular axei microfirului;
- fig. 2, mostra XRD;
- fig. 3, schema instalației pentru realizarea procedurii revendicate, cu amplasarea axei cristalografice  $C_3$  paralel axei microfirului;
- fig. 4, suprafața Fermi a bismutului;
- fig. 5, diagrama de rotație a rezistenței magnetice transversale a microfirului de bismut recristalizat.

#### *Exemple de realizare a invenției*

*Exemplul 1.* În fig.1 este ilustrată schema instalației pentru demonstrarea procedurii cu amplasarea axei cristalografice principale  $C_3$  7 perpendicular axei microfirului 1. Condensatorul 8 este executat din două plăci de cupru ce se află la o distanță de 1 cm una față de cealaltă și este amplasat paralel microfirului. La condensator se aplică o tensiune de 8 kV, și se generează un câmp electric de 8 kV/cm. Microfirul de Bi în înveliș de sticlă 3 întinzându-se prin condensator cu o viteză de 0,4 m/min, inițial trece zona de încălzire 4 în care se topește (5 - zona de topire) miezul interior al microfirului 3, după care intrând în zona de acțiune a câmpului electric puternic, topitura din capilarul de sticlă se cristalizează în interiorul unui cristalizor de apă 9 (flux de apă), în același timp, axa cristalografică principală  $C_3$  7 în monocristalul recristalizat 6 este orientată în direcția câmpului electric, adică perpendicular axei microfirului 1. Studiul XRD arată că în microfirul de Bi recristalizat axa  $C_3$  7 este orientată perpendicular axei microfirului. În fig. 2 este prezentată mostra XRD obținută la instalația Single crystal diffractometer Oxford Diffraction "Supernova" la Institutul de Fizică Aplicată, un segment al microfirului de Bi ( $D=20 \mu\text{m}$ ,  $d=7 \mu\text{m}$ ) după recristalizare în câmp electric puternic. Se observă că axa  $C_3$  (001) este amplasată perpendicular axei microfirului.

*Exemplul 2.* În fig.3 este ilustrată schema instalației pentru demonstrarea procedurii cu amplasarea axei cristalografice  $C_3$  7 paralel axei microfirului 1. Condensatorul 8 este realizat din două plăci de cupru ce se află la o distanță de 1 cm una față de cealaltă și este amplasat perpendicular microfirului. La condensator se aplică o tensiune de 8 kV, și se generează un câmp electric de 8 kV/cm. Microfirul de Bi în înveliș de sticlă 3 întinzându-se prin condensator cu o viteză de 0,4 m/min, inițial trece zona de încălzire 4 în care se topește (5 - zona de topire) miezul interior al microfirului 3, după care intrând în zona de acțiune a câmpului electric puternic, topitura din capilarul de sticlă se cristalizează în interiorul unui cristalizor de apă 9 (flux de apă), în același timp, axa cristalografică principală  $C_3$  7 în monocristalul recristalizat este orientată în direcția câmpului electric, adică paralel axei microfirului 1.

Orientarea cristalografică a probelor obținute a fost determinată cu ajutorul diagramelor de rotație a rezistenței magnetice transversale. În Fig. 4 este prezentată suprafața fermi a bismutului, constând dintr-un elipsoid cu o gaură în punctul T al zonei Brillouin 10 și trei elipsoide electronice în punctele L 11, de asemenea este prezentă o secțiune de microfir de bismut în izolație de sticlă 3, în care axa  $C_3$  este direcționată de-a lungul axei microfirului. Elipsoizii electronilor sunt neparabolici și manifestă un nivel înalt de anizotropie. De exemplu, componentele tensorului masei efective a electronilor lângă marginea benzii de conducție ating valorile  $m_1=0,00139m_0$ ,  $m_2=0,291m_0$  și  $m_3=0,0071m_0$ . Pentru goluri ele sunt egale cu  $m_{h1}=m_{h2}=0,059m_0$  și  $m_{h3}=0,634m_0$ . Prin urmare, atunci când axa de rotație este axa  $C_3$ , ar trebui să vedem trei elipsoizi electronici, iar perioada ar trebui să fie  $60^\circ$ . Diagrama de rotație a rezistenței magnetice transversale, înregistrată la temperatura camerei în câmp magnetic transversal  $B_{\perp}=0,5 \text{ T}$  pentru mostra microfirului recristalizat de Bi-0,05 at. % Sn ( $D=28 \mu\text{m}$ ,  $d=14 \mu\text{m}$ ) este prezentată în fig. 5. După cum se vede, perioada de schimbare a rezistenței magnetice constituie  $60^\circ$ , aceasta înseamnă că în această probă axa cristalografică principală  $C_3$  este orientată în lungul axei microfirului.