

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Emina D. Požega

**Sinteza i karakterizacija monokristala
bizmuta i telura dopiranih selenom,
cirkonijumom i arsenom**

Doktorska disertacija

Bor, 2018.

**UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY BOR**

Emina D. Požega

**Synthesis and characterization of bismuth
and tellurium single crystals doped with
selenium, zirconium and arsenic**

Doctoral Dissertation

Bor, 2018.

Komisija za pregled i odbranu

Mentor:

Prof. dr Saša Marjanović, vanredni profesor

Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije:

dr Srba Mladenović, vanredni profesor - predsednik Komisije

Tehnički fakultet u Boru, Univerzitet u Beogradu

dr Ljiljana Živanov, redovni profesor - član

Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu

dr Nebojša Labus, viši naučni saradnik - član

Institut tehničkih nauka SANU, Beograd

dr Milan Radovanović, naučni saradnik - član

Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu

dr Zoran Janjušević, naučni savetnik - član

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd

Datum odbrane: 2018. godina

Zahvalnost

Doktorska disertacija „**Sinteza i karakterizacija monokristala bizmuta i telura dopiranih selenom, cirkonijumom i arsenom**” urađena je u okviru angažovanja na projektu TR34005 „Razvoj naprednih materijala i tehnologija za multifunkcionalnu primenu zasnovanih na ekološkom znanju“ Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, rukovodioca *dr Ane Kostov* i na tome se zahvaljujem rukovodiocu projekta. Teza je urađena u *Srpskoj Akademiji Nauka i Umetnosti* (SANU) u Beogradu. Želim da iskažem iskrenu zahvalnost:



- svom suštinskom mentoru, *Akademiku dr Panteliji Nikoliću*, na velikom i nesebičnom zalaganju i pomoći u zajedničkom definisanju naslova disertacije. Srdačno se zahvaljujem na pomoći u svim fazama izrade teze, na naučno stručnim savetima, a naročito na prijateljskom odnosu i bezgraničnoj podršci u rešavanju problema sa kojima sam se susretala. Zahvaljujem se i porodici Nikolić.

- *Stevanu Vujatoviću*, višem tehničaru specijalisti u *Srpskoj Akademiji Nauka i Umetnosti* (SANU), na izradi visokokvalitetnih uzoraka i na velikoj pomoći u eksperimentalnom radu kao i ogromno poštovanje za podršku i mudre savete.
- Izuzetnu zahvalnost dugujem *Mr Zorki Vasiljević*, dipl. inž. tehnol. sa Instituta tehničkih nauka SANU na prijateljskom odnosu, savetima, razumevanju i na podršci.
- mentoru, *profesoru dr Saši Marjanović*, vanrednom profesoru Tehničkog fakulteta u Boru, na korisnim savetima i sugestijama tokom izrade disertacije.
- zahvaljujem članovima komisije: *dr Srbi Mladenoviću*, vanrednom profesoru Tehničkog fakulteta u Boru; *dr Ljiljani Živanov*, redovnom profesoru Univerziteta u Novom Sadu, Fakulteta tehničkih nauka; *dr Nebojši Labusu*, višem naučnom saradniku Instituta tehničkih nauka SANU, Beograd; *dr Milanu Radovanoviću*, naučnom saradniku Univerziteta u Novom Sadu, Fakulteta tehničkih nauka; *dr Zoranu Janjuševiću*, naučnom savetniku Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina.
- Istraživanja u okviru doktorske disertacije su realizovana u više laboratorija uz pomoć većeg broja istraživača iz različitih oblasti nauke o materijalima. Stoga im se ovim putem iskreno zahvaljujem:

- *Profesoru dr Ljiljani Živanov*, redovnom profesoru na katedri za elektroniku, Departmana za energetiku, elektroniku i telekomunikacije sa Fakulteta tehničkih nauka (FTN) Univerziteta u Novom Sadu i *dr Milanu Radovanoviću*, naučnom saradniku, na pomoći pri Holovom eksperimentu.
- *Profesoru dr Slavku Berniku*, sa odseka za nanostrukturne materijale Instituta „Jožef Stefan“ u Ljubljani na pomoći pri termoelektričnim merenjima i na divnoj saradnji.
- *Profesoru dr Rudolfu Tomanecu*, *profesoru dr Ljiljani Karanović* i *profesoru dr Stevanu Đuriću* sa Rudarsko-geološkog fakulteta u Beogradu na omogućenim rendgenskim merenjima i doprinosu tumačenja dobijenih rezultata.
- *dr Đorđu Veljoviću*, naučnom saradniku na katedri za neorgansku i hemijsku tehnologiju Tehnološko metalurškog fakulteta u Beogradu i *dr Nikoli Vukoviću*, dipl. inž. geologije sa Rudarsko geološkog fakulteta za SEM - EDS analizu.
- *Profesoru dr Dušku Miniću*, prodekanu za Rudarsko inženjerstvo, Tehnološko inženjerstvo i Zaštitu životne sredine i Zaštitu na radu, na Fakultetu tehničkih nauka u Prištini, na pomoći pri DTA merenjima i njegovoj profesinalnosti.
- *Profesoru dr Živanu Živkoviću*, redovnom profesoru Tehničkog fakulteta u Boru na korisnim savetima i svestranoj pomoći.
- *Mr Slađanu Miletiću* iz Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru za podršku, razumevanje i prevod stručne literature sa ruskog na srpski jezik, i njegovoj porodici, slatkoj *Milani* i supruzi *Lidiji*.
- *profesoru dr Željku Kamberoviću*, njegovoj profesinalnosti, razumevanju i podršci.
- *gospođi Leposavi Jovanonović*, dipl. ing. hem. teh., njenoj ćerki, *Mr Marijani Jovanović* kao i porodici *Jovanović* na podršci i svestranoj pomoći.
- zahvaljujem se kolegincima, *dr Lidiji Gomidželović* za korisne savete, diskusije, veliku pomoć i podršku.
- Vanrednom profesoru i višem naučnom saradniku *dr Jevrosimi Stevanović*, sa katedre za biologiju Fakulteta veterinarske medicine u Beogradu na njenoj profesinalnosti, kolegionalnosti i ogromnoj pomoći da uzorci stignu kod profesora *Slavka Bernika* u Ljubljani.
- *dr Nebojši Labusu*, višem naučnom saradniku iz Instituta tehničkih nauka SANU na pomoći pri dilatometrijskim merenjima.
- *dr Miletu Bugarinu*, naučnom savetniku i direktoru Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru, *dr Milenku Ljubojevu*, naučnom savetniku i izvršnom

direktoru za laboratorije i *prof. dr Vlastimiru Trujiću*, naučnom savetniku kojima dugujem iskrenu zahvalnost za podršku, razumevanje i pomoć u toku izrade doktorske disertacije.

- Svojoj firmi, Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru.
- Mojim kolegama i saradnicima koji su mi na bilo koji način pomogli.
- kolegi *Branislavu Čađenoviću*, dipl. ing. metalurgije u penziji, *dr Adini Mihaeli Balašević*, lekaru opšte medicine, gospođi *Vesni Maksimović*, dipl. pravniku, *prof. dr Nadi D. Štrbac*, redovnom profesoru i dekanu Tehničkog fakulteta u Boru, *prof. dr Milanu Janiću*, *Vinku Bogdanoviću*, laborantu, *prof. dr Desimiru Markoviću*, *prof. dr Dragoslavu Guskoviću*, *prof. dr Čedomiru Maluckovu*, *prof. dr Aleksandri Mitovski* i *prof. dr Ivani Marković* sa Tehničkog fakulteta u Boru, gospođi *Ljiljani Radičević*, specijalnom pedagogu, *Ireni Radonjić*, prof. tehničkog obrazovanja i *Dejanu Radonjiću*, dipl. biologu, dragoj i divnoj *Juliji Kolbert Stojiljković* (posebno na pozitivnoj energiji), ujacima *Dušku Pejčiću*, dipl. politikologu i *Ljubisavu Dimitrijeviću*, *Draganu Randeloviću*, dipl. politikologu i specijalisti MBA (master business administration), *Suzani Dragulović*, *Danijeli Simonović*, *dr Renati Kovačević*, *Danijeli Mostarac*, *Suzani Cvetković*, *Biljani Bovdurec*, *Mr Srdani Magdalinović*, *Slavku Vučiniću*, *Snežani Ivanov*, *Marini Raspopović*, *Zorici Zdravković*, *Vesni Simić*, *Danilu Spaloviću* i *Vladanu Miljkoviću* iz Instituta za rudarstvo i metalurgiju u Boru, *Ćerimu Abaziju*, na ogromnoj podršci i iskrenoj pomoći i jedno veliko Hvala što šire dobrotu Svetom. Oni su na poseban način obogatili moj život i pokazali da su „pravi prijatelji kao zvezde, ne vidiš ih, a oni su uvek tu“.
- *Svojim anđelima, Veri i Ivanu Požegi, koji su moje srce što kuca, moja snaga i moj život*, a posebnu zahvalnost im dugujem na podršci da istrajem i završim doktorsku disertaciju.
- *Svom bratu Dejanu i tati Dragoljubu.*

Uz sećanje i ogromnu zahvalnost majci, Dobri! koja je moj anđeo čuvar!

I na kraju HVALA svima koji su mi od sveg srca pomagali, ali i onima koji su mi zdušno odmagali, jer su delovali podsticajno na mene, svako na sebi poseban način i dali mi snagu da savladam sve prepreke!

“Ja sam svome brodu i talas a i vir”, a moja deca su meni moje sve!

Mr Emina Požega, dipl. inž. metalurgije

REZIME

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije obuhvatila su sintezu i karakterizaciju monokrista bizmuta i telura dopiranih selenom, cirkonijumom i arsenom dobijenih Čohralski i Bridžman postupkom. Jedinjenja na bazi bizmut telurida predstavljaju vrlo važne materijale za proizvodnju termoelektričnih hladnjaka i uređaja za proizvodnju električne energije. Za karakterizaciju monokristala korišćeno je više savremenih, standardizovanih, visoko rezolutivnih metoda i analitičkih tehnika.

Rezultati prve serije eksperimenata pokazuju sintezu i eksperimentalna ispitivanja poluprovodnika n tipa $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ dobijenog metodom Čohralskog. Praćenje strukturnih promena uzoraka vršeno je elektronskim mikroskopom. Elementarni sastav i empirijska formula jedinjenja određeni su pomoću energetske disperzivne spektrometrije (EDS). Ponašanje uzorka prilikom zagrevanja ispitano je korišćenjem diferencijalne termijske analize (DTA). Fizičke i hemijske osobine materijala su praćene u funkciji povećanja temperature termogravimetrijskom analizom (TGA). Rendgenskom difrakcijom (XRD) dobijeni su podaci položaja difrakcionih maksimuma 2θ ($^\circ$), vrednosti međuplosnih rastojanja d_{hkl} (Å) za sve refleksije, kao i odgovarajući relativni intenziteti I/I_{max} koji su dati grafički i tabelarno. Na osnovu dobijenih vrednosti I/I_{max} i d_{hkl} i upoređivanjem sa literaturnim podacima i JCPDS i ICSD standardima, identifikovano je da je dobijen monokristal i proračunati su parametri jediničnih ćelija poluprovodnika. Vrednosti parametara rešetke dobijene difrakcionom analizom praha $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ veoma su slične konstatama rešetke Bi_2Te_3 , što ukazuje na to da je mali deo telura zamenjen selenom. Vrednosti Vickersove mikrotvrdoće su u opsegu između HV 187 i HV 39.02 i smanjuju se sa povećanjem opterećenja. Pokazalo se da vrlo složen proces infracrvene termografije može biti primenjen za karakterizaciju termoelektričnih elemenata i modula.

Rezultati završne serije eksperimenata pokazuju sintezu monokristalnih ingota, BiSbTeSe dopiranog cirkonijumom i BiTeSe dopiranog arsenom, sintetisanih Bridžman metodom. Za utvrđivanje hemijskog sastava proučavanih uzoraka, kao i provere i potvrđivanje homogenosti uzoraka korišćena je analiza energetske disperzivne spektrometrije (EDS). Merenja rentgenske difrakcije (XRD) pokazala su da dobijeni kristalni ingoti predstavljaju monokristal i potvrđuju jedinjenje Bi_2Te_3 tipa. Određena je

orijentacija (001) monokristala dopiranog cirkonijumom. Tačka topljenja monokristala dopiranog cirkonijumom određena je dilatometrijskom analizom.

Pokretljivost, koncentracija, otpornost/provodnost, većinskih nosioca naelektrisanja i Holov koeficijent monokristala, BiSbTeSe dopiranog cirkonijumom i BiTeSe dopiranog arsenom, određeni su korišćenjem Holovog efekta na bazi Van der Pauve metode. Iz monokristalnog ingota BiSbTeSe dopiranog cirkonijumom sečeni i cepani su uzorci iz različitih delova ingota normalno i paralelno na pravac kristalizacije. Praćena je promena transportnih i električnih parametara sa povećanjem jačine struje. Rezultati su potvrdili da električna i transportna svojstva monokristala zavise od pravca rasta kristala i jačine struje. Pokazano je da je pokretljivost značajno poboljšana u poređenju sa teorijskom vrednošću Bi₂Te₃ i dostupnim literaturnim podacima.

Prva serija Holovih merenja sprovedena su sa Šotkijevim kontaktima na sobnoj temperaturi i detektovana je dobra pokretljivost. Da bi potvrdili dobijene rezultate, merenja su ponovljena na temperaturi tečnog azota, sa srebrnim kontaktima. Dobijena je velika vrednost pokretljivosti većinskih nosilaca naelektrisanja i na temperaturi od 77 K. Ova vrednost pokretljivosti je izuzetno poboljšana u odnosu na komercijalni Bi₂Te₃ materijal p tipa. Izvršena su merenja Zebekovog koeficijenta (*S*), toplotne provodnosti (*k*), i električne otpornosti (*ρ*), u funkciji temperature u rasponu od 40-300°C. Sintetisan monokristalni ingot BiSbTeSe dopiran cirkonijumom ima izuzetno visoku pokretljivost i vrednost faktora kvaliteta (*Z*) od $1.22 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ na 300°C. Merenja Zebekovog koeficijenta (*S*), i Holovog koeficijenta (*R_H*), ukazuju na provodnost p tipa.

Za uzorak BiTeSe dopiran arsenom efekat Holov meren je na sobnoj temperaturi primenom magnetnog polja jačine od 0.37 T pri različitim intenzitetima struje. Dalja karakterizacija uzorka BiTeSe dopiranog arsenom nije vršena, jer se nije dobilo očekivano poboljšanje pokretljivosti ovog uzorka u poređenju sa teorijskom vrednošću Bi₂Te₃ n tipa.

Ključne reči: monokristali bizmuta i telura, poluprovodnici, metoda Bridžman, metoda Čohralski, dopiranje, LOM, SEM - EDS, DTA, TGA, XRD, termovizija, Holova i Van der Pauva metoda, dilatometrijska ispitivanja, mikrotvrdoća, termoelektrična ispitivanja

Naučna oblast: Metalurgija

Uža naučna oblast: Prerađivačka metalurgija

UDK broj: 621.315.592(043.3); 621.362.1(043.3); 537.322(043.3); 546.87(043.3)

ABSTRACT

Researches in this doctoral dissertation included synthesis and characterization of bismuth telluride single crystals doped with selenium, zirconium and arsenic obtained using Czochralski and Bridgman method. Compounds based on bismuth telluride are very important materials for thermoelectric refrigerators and devices for electricity production. For the characterization of monocrystals, many modern, standardized, high resolution methods and analytical techniques were used.

The results of the first series of experiments show synthesis and experimental investigation of the n type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ semiconductor obtained by the Czochralski method. Monitoring of structure changes of the samples was carried out by electron microscope. The elemental composition and empirical formula of the compound were obtained by energy dispersive spectrometry (EDS) analysis. The behavior of sample upon heating was studied using differential thermal analysis (DTA) technique. Changes in physical and chemical properties of materials were measured as a function of increasing temperature by thermogravimetric analysis (TGA). Data of diffraction peaks 2θ ($^\circ$) positions, values of interplaned hkl (\AA) for all reflections, as well as corresponding relative intensities I/I_{max} , which are given graphically and in table form, were obtained by X-ray diffraction. Based on the obtained values of I/I_{max} and d_{hkl} and comparing with the literature data and with JCPDS and ICSD standards, it has been identified that a single crystal has been obtained and the parameters of the semiconductor unit cells were calculated. The lattice parameters values obtained by X-ray diffraction analyses of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ powder are very similar to Bi_2Te_3 lattice constants, indicating that a small portion of tellurium was replaced with selenium. The Vickers microhardness values are in range between HV 187 and HV 39.02 and decrease with load increasing. It has been shown that very complex process of infrared thermography can be applied for characterization of thermoelectric elements and modules.

The results of the final series of experiments show the synthesis of monocrystal ingots, BiSbTeSe doped with zirconium and BiTeSe doped with arsenic, synthesized by the Bridgman method. An analysis of energy dispersive spectrometry (EDS) was used to determine the chemical composition of the samples studied, as well as checking and confirming the homogeneity of the samples. Measurements of X-ray diffraction (XRD) showed that the resulting crystalline ingots represent a single crystal and confirm the

compound of Bi_2Te_3 type. The orientation ($00l$) of monocrystal doped with zirconium was determined. The melting point of monocrystal doped with zirconium was determined by dilatometric analysis. Mobility, concentration, resistivity/conductivity, of majority of charge bearers and Hall coefficient of single crystals, of BiSbTeSe doped with Zr and BiTeSe doped with arsenic, were determined using a Hall Effect measurement system based on the Van der Pauw method. From different parts of BiSbTeSe single crystal ingot doped with zirconium, samples were cut and cleaved normally and parallel to the crystallization direction.

Changing of transport and electrical parameters with the current intensity increase was monitored. The results confirmed that electrical and transport properties of a single crystal depend of crystal growth direction and current intensity. Mobility was significantly improved in comparison with the theoretical value of Bi_2Te_3 and available literature data.

First series of Hall Effect measurements were conducted with Schottky diode contacts at room temperature and good mobility was detected. In order to confirm obtained results, measurements were repeated at liquid nitrogen temperature, with silver contacts. High value of mobility of majority charge bearers was obtained at temperature of 77 K. This mobility value is extremely improvement over a p type commercial Bi_2Te_3 material. Seebeck coefficient (S), thermal conductivity (k) and electrical resistivity (ρ) measurements were carried out as a function of temperature in the range of 40 - 300°C. Synthesized single crystal ingot of BiSbTeSe doped with Zr has an extremely high mobility and figure of merit (Z) of $1.22 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ at 300°C. S and R_H measurements indicate p type conduction.

For the sample of BiTeSe doped with arsenic Hall effect was measured at room temperature with an applied magnetic field strength of 0.37 T at different current intensities. Further characterization of the BiTeSe sample doped with arsenic was not performed, because the expected improvement in the mobility of this sample in comparison with the theoretical value of the n type Bi_2Te_3 , was not obtained.

Key words: *bismuth and tellurium single crystals, semiconductors, Bridgmann method, Czochralski method, doping, LOM, SEM - EDS, DTA, TGA, XRD, thermovision, Hall and Van der Pauw method, dilatometric analysis, microhardness, thermoelectric analysis*

Scientific area: Metallurgy

Scientific subfield: Processing metallurgy

UDK number: 621.315.592(043.3); 621.362.1(043.3); 537.322(043.3); 546.87(043.3)

Sadržaj

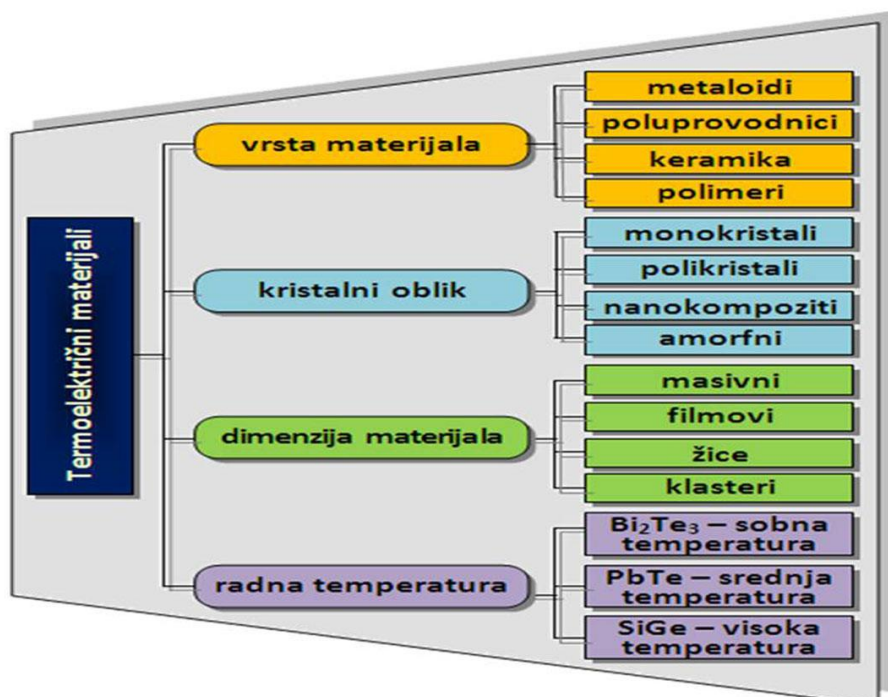
1	UVOD	1
1.1	TERMOELEKTRIČNI MATERIJALI – PRIMER BIZMUT TELURIDA (Bi_2Te_3).....	4
1.2	KRISTALNA STRUKTURA BIZMUT TELURIDA	5
1.3	ODSTUPANJE OD STEHIOMETRIJE U BIZMUT TELURIDU	7
2	TEORIJSKI DEO	11
2.1	Eksperimentalne metode dobijanja monokristala	11
2.1.1	Metoda Bridžman-a.....	11
2.1.2	Metoda Čohralski	12
3	PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	14
4	PREDMET I CILJEVI ISTRAŽIVANJA	20
5	EKSPERIMENTALNI DEO.....	22
5.1	Sinteza monokristala $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ Čohralski postupkom.....	24
5.2	Sinteza monokristala $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$ i $\text{Bi}_{0.5}\text{As}_{1.5}\text{Te}_{2.98}\text{Se}_{0.02}$ Bridžman postupkom	24
6	METODE KARAKTERIZACIJE.....	26
6.1	Optička mikroskopija (LOM).....	27
6.2	Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energo disperzivnom spektrometrijom (EDS)	27
6.3	Diferencijalna termijska analiza.....	28
6.4	Termogravimetrijska analiza (TGA).....	28
6.5	Metoda merenja mikrotvrdoće	28
6.6	Termovizija	29
6.7	Rendgenostrukturna analiza.....	30
6.8	Dilatometrijska analiza.....	30
6.9	Metoda vruće tačke.....	31
6.10	Merenja električnih svojstava Holovom i Van der Pauvom metodom.....	31
6.11	Metoda merenja Zebekovog koeficijenta, električne i toplotne provodnosti	33
7	REZULTATI MERENJA I DISKUSIJA ZA PRVU SERIJU EKSPERIMENATA	34
7.1	Rezultati optičke mikroskopije (LOM).....	34
7.2	Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske-disperzionom spektroskopijom X - zraka (SEM-EDS).....	35
7.3	Rezultati diferencijalne termijske analize.....	36
7.4	Rezultati termogravimetrijske analize (TGA)	37
7.5	Rezultati merenja mikrotvrdoće	38
7.6	Rezultati termovizije.....	39
7.7	Rezultati rendgenostrukturne analize uzorka $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$	39
7.8	Rezultati Holove i Van der Pauve metode.....	42

7.8.1	Rezultati merenja sa Šotkijevom diodom na sobnoj temperaturi (25°C) pri magnetnoj indukciji stalnog magneta $B= 0.370$ T.....	42
8	REZULTATI MERENJA I DISKUSIJA ZA ZAVRŠNU SERIJU EKSPERIMENATA.....	45
8.1	UZORAK $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$	45
8.1.1	Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske-disperzionom spektroskopijom X - zraka (SEM-EDS).....	45
8.1.2	Rezultati rendgenostrukturne analize	48
8.1.3	Rezultati dilatometrijske analize	49
8.1.4	Rezultati Holove i Van der Pauve metode	50
8.1.5	Rezultati merenja termoelektričnih osobina.....	55
8.2	UZORAK $\text{Bi}_{0.5}\text{As}_{1.5}\text{Te}_{2.98}\text{Se}_{0.02}$	58
8.2.1	Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske-disperzionom spektroskopijom X - zraka (SEM - EDS).....	58
8.2.2	Rezultati Holove i Van der Pauve metode	59
9	ZAKLJUČAK	62
10	LITERATURA.....	64
11	BIOGRAFIJA	71
12	PUBLIKOVANI I SAOPŠTENI RADOVI IZ OKVIRA DISERTACIJE	73
13	PRILOZI	75

1 UVOD

Globalno zagrevanje usled upotrebe fosilnih goriva i cena energije su veliki problemi u današnjem svetu. Iz tog razloga se povećava interesovanje za termoelektričnim materijalima koji se mogu koristiti za konvertovanje otpadne toplote u električnu energiju. Jedna od glavnih prednosti termoelektričnih materijala je da mogu da se koriste za pretvaranje bilo koje vrste toplotne energije, kao što su otpadna toplota, solarna energija, toplota zračenja i td. direktno u električnu energiju, na osnovu termoelektričnog efekta. Termoelektrični efekat predstavlja direktnu konverziju temperaturne razlike u električnu energiju i obrnuto. Zbog toga se termoelektrični efekat može koristiti za merenje temperature, hlađenje i zagrevanje objekata ili za generisanje električne energije (Hyeona i dr., 2015).

Termoelektrični materijali usled lošeg iskorišćenja pretvaranja električne energije u toplotnu i obrnuto nemaju široku primenu. Glavni problem je nešto niža efikasnost prisutnih termoelektričnih materijala od željene prilikom pretvaranja toplotne energije u električnu i obrnuto. Neprekidno se vrše istraživanja novih termoelektričnih materijala. Razvoj termoelektričnih materijala igra važnu ulogu u rešavanju održive energije na planeti.



Slika 1. Podela termoelektričnih materijala

Na slici 1 data je podela termoelektričnih materijala prema vrsti materijala, kristalnom obliku, dimenzijama materijala i radnoj temperaturi.

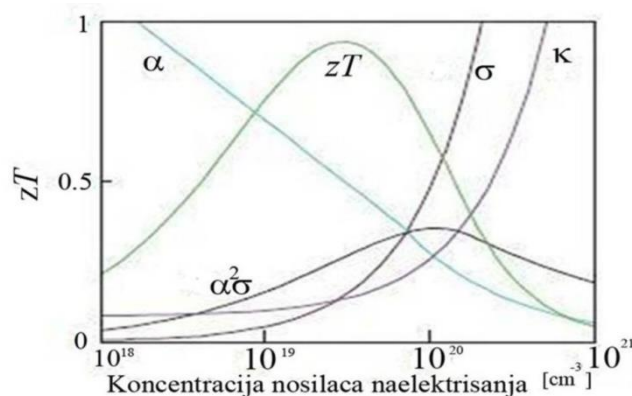
Razvoj termoelektričnih materijala uslovljen je pronalaženjem materijala sa visokim faktorom kvaliteta. Parametar kojim se vrednuje kvalitet termoelektričnih materijala, faktor kvaliteta, (eng. *thermoelectric figure of merit*, Z) određen je bezdimenzionom veličinom, ZT , (Rowe D., 1995; Goldsmid H., 1964; Tritt T., 2001) koja se definiše kao:

$$ZT = \frac{S^2 \cdot \sigma \cdot T}{k} = \frac{S^2 \cdot T}{k \cdot \rho} = \frac{S^2 \cdot T}{(k_e + k_l) \cdot \rho} \quad (1)$$

gde je: S - Zebekov koeficijent, σ - električna provodnost, k - toplotna provodnost, T - apsolutna temperatura, ρ - električna otpornost.

Toplotna provodnost ima dve komponente: elektronsku provodnost, k_e i provodnost rešetke, k_l . Odnos $\frac{S^2}{\rho}$ se definiše kao faktor snage i određuje električne osobine.

Kombinacija osobina materijala koje su potrebne da bi termoelektrični materijali imali kvalitetna i iskoristiva svojstva su ujedno i izazov za naučnike. Osnovni temelj kod istraživanja termoelektričnih materijala jeste da se zadovolje svojstva koja su u međusobnoj suprotnosti, kao što se vidi iz jednačine 1. Da bi se što više povećao faktor kvaliteta (dobijanje što veće termostruje koja je apsolutna vrednost Zebekovog koeficijenta), mora se imati visoka električna provodnost i niska toplotna provodnost. Posebnim tehnikama i napretkom u modernoj sintezi materijala, posebno kod nano materijala, približava se novo vreme za složene termoelektrične materijale. Kako bi dobili što veću termostruju, potreban nam je samo jedan tip nosilaca naelektrisanja.

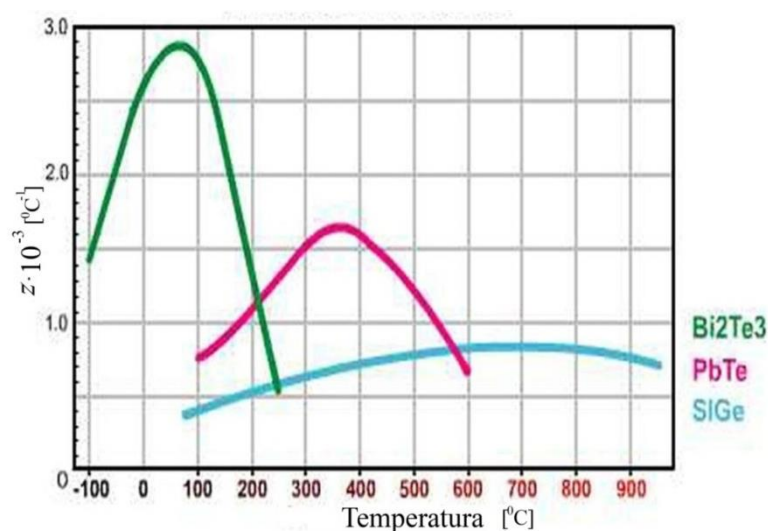


Slika 2. Zavisnost transportnih koeficijenata od koncentracije nosilaca naelektrisanja (Kolarić D., 2011)

Slika 2 prikazuje kompromis između visoke termoelektrične energije i visoke električne provodnosti u termoelektričnim materijalima. Područje najvećeg faktora kvaliteta obično

se nalazi u oblasti koncentracija nosilaca naelektrisanja između 10^{19} i 10^{20} po kubnom centimetru i ona zavisi od sastava materijala. Na y osi toplotna provodnost, k , ide od 0 do najveće vrednosti $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Zebekov koeficijent, S , ide od 0 do $500 \mu\text{VK}^{-1}$, dok je električna provodnost, σ , u području od 0 do $5000 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Razlika između vrhova krivih za faktor kvaliteta i termoelektrični faktor snage još je veća kod novijih termoelektričnih materijala kod kojih je toplotna provodnost manja. U ovom slučaju krive na slici 2 su prikazane za bizmut telurid (Bi_2Te_3).

Tri najpoznatije grupe termoelektričnih materijala čija je radna temperatura $< 450^\circ\text{C}$; oko 1000°C i oko 1300°C zasnovane su na legurama bizmut telurida, olovo telurida i SiGe, respektivno.



Slika 3. Faktor kvaliteta termoelektričnih materijala, Bi_2Te_3 , PbTe i SiGe , na različitim temperaturama (<https://thermal.ferrotec.com/technology/thermoelectric/thermalRef02>)

Na slici 3 prikazan je faktor kvaliteta tri najpoznatije grupe termoelektričnih materijala tokom nekog temperaturnog opsega. Vidi se da je maksimalna vrednost faktora kvaliteta bizmut telurida, čija vrednost najviše odgovara za većinu rashladnih aplikacija. Kao standardni materijal sa visokom vrednošću faktora kvaliteta, ZT , na sobnoj temperaturi, koristi se bizmut telurid, čija je vrednost $ZT = 0.6$, pri $T = 300 \text{ K}$.

Istraživanja su pokazala, da su dobri termoelektrični uređaji obično jako dopirani poluprovodnici. Zbog velikih mogućnosti primene, od poluprovodničkih termoelektričnih materijala se zahtevaju precizno definisana svojstva. Poluprovodnički termoelektrični materijali se isključivo izrađuju u formi monokristala, zbog zahteva što veće brzine rada i manjih dimenzija poluprovodničkih termoelektričnih uređaja.

1.1 TERMOELEKTRIČNI MATERIJALI – PRIMER BIZMUT TELURIDA (Bi_2Te_3)

Bi_2Te_3 je dobro poznato binarno halkogeno poluprovodničko jedinjenje koje se koristi u termoelektričnim uređajima koji rade na sobnoj temperaturi. Uglavnom se koristi u hladnjacima i generatorima. Takođe ima primenu u optoelektronskim i elektrohemijskim uređajima kao što su toplotne pumpe, infracrveni senzori i fotonaponske ćelije visoke efikasnosti (Bhakti i dr., 2010). Termoelektrične osobine Bi_2Te_3 karakteriše bezdimenzioni faktor kvaliteta ZT .

Bizmut telurid se naširoko izučava kao termoelektrični materijal, posebno u temperaturnom opsegu oko 300 K. Termoelektrični materijali na bazi bizmut telurida uglavnom se koriste za proizvodnju električne energije iz otpadne toplote ili u proizvodnji termoelektričnih hladnjaka. Kao osnovni materijal za termoelektrične uređaje za hlađenje i termogeneratore koji rade pri temperaturama od 300 - 350°C koriste se čvrsti rastvori $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ i $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. Među halkogenidima koji se javljaju kao komponente tih čvrstih rastvora najdetaljnije je izučen bizmut telurid. Oblast istraživanja bizmut telurida i čvrstih rastvora na njegovoj osnovi počela su na inicijativu i pod rukovodstvom akademika A. F. Ioffe u Laboratoriji poluprovodnika a zatim podržana u Institutu poluprovodnika akademije nauka, AN SSSR. 1952. god. A. F. Ioffe je izrazio pretpostavku da najefikasniji termoelektrični materijali mogu biti čvrsti rastvori jedinjenja. Od 1954. god. intenzivno istraživanje fizičkih svojstava bizmut telurida počinje u Engleskoj, Americi, Nemačkoj, Japanu i Francuskoj.

Bizmut telurid sam po sebi ima dovoljno visoke termoelektrične parametre. Legiranjem bizmut telurida može se dobiti n i p tip. Zbog svoje kristalne strukture bizmut telurid je veoma anizotropan. Njegova električna otpornost je oko četiri puta veća paralelno sa osom rasta kristala nego normalno u odnosu na osu rasta. Toplotna provodnost, s druge strane, je oko dva puta veća paralelno sa osom rasta kristala nego normalno u odnosu na osu rasta. Pošto je anizotropno ponašanje otpornosti veće od toplotne provodnosti, maksimalna vrednost faktora kvaliteta (Z) javlja se u paralelnoj orijentaciji. Zbog ove anizotropnosti termoelektrični elementi moraju da se montiraju u rashladni modul tako da je osa rasta kristala paralelna sa dužinom ili visinom svakog elementa i normalna na keramičku podlogu. Kada se bizmut telurid proizvodi usmerenom kristalizacijom iz rastopa obično se dobija u obliku ingota. Bizmut telurid obrazuje neprekidne izomorfne

čvrste rastvore sa Bi_2Se_3 i Sb_2Te_3 (Gol'cman i dr., 1972). U domenu kristalohemije i geochemije pod izomorfizmom se podrazumeva sposobnost obrazovanja čvrstih rastvora zamenom u kristalnim rešetkama određenih supstanci jednih čestica (atoma, jona ili molekula) drugim.

- 1) Elementi mogu da zamene jedan drugog u čvorovima kristalne rešetke kada grade isti tip rešetke (mogu se zamenjivati samo joni istog znaka).
- 2) Goldšmitovo pravilo: kada su bliski radijusi njihovih jona, odnosno atoma (da bi došlo do izomorfne zamene radijusi mogu da se razlikuju maksimalno 15% računato na manje od dva jona ili atoma koji se međusobno zamenjuju kod savršenog izomorfizma, a 15-25% kod nesavršenog izomorfizma).
- 3) Mogu se zamenjivati joni iste ili slične polarности.
- 4) Izomorfizam se može ostvariti ako izomorfna zamena ne narušava elektroneutralnost kristala.

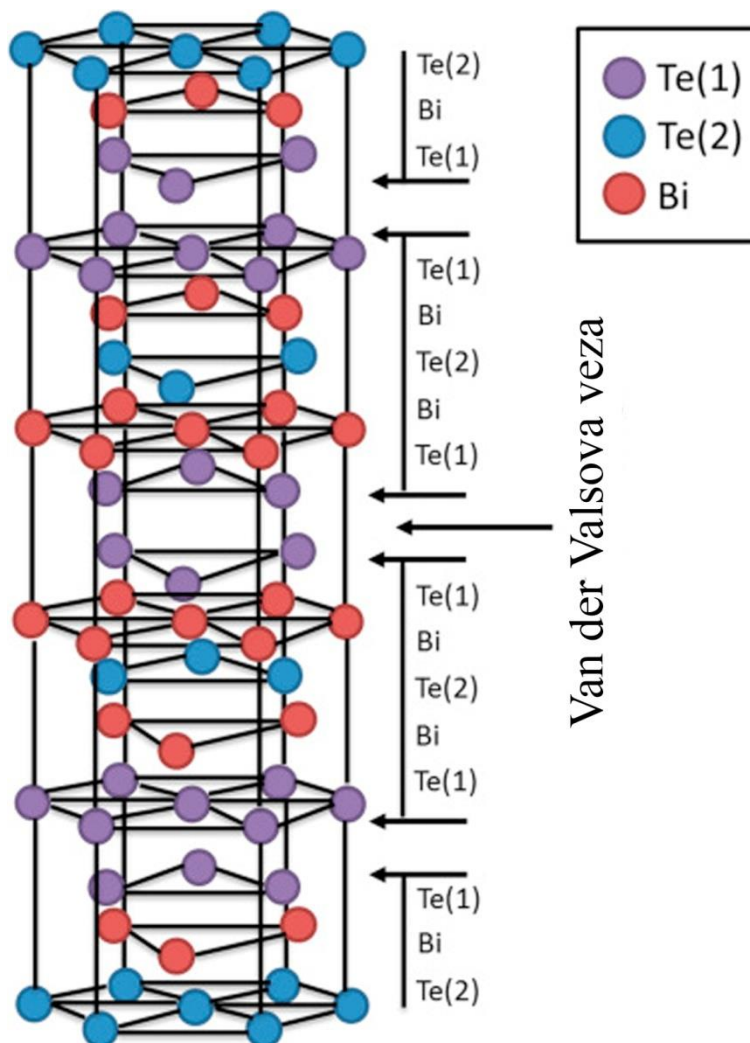
Najefikasniji sastav niskotemperaturnih termoelektričnih materijala n tipa koji imaju primenu u termoelektričnim hladnjacima i generatorima u sistemu $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ je pronađen u intervalu do 33.3% mol Bi_2Se_3 (Gol'cman i dr., 1972; Sokolov i dr., 2005). Jedinjenja bizmuta i telura imaju uzak energetske procep koji na sobnoj temperaturi iznosi $E_g = 0.15$ eV.

1.2 KRISTALNA STRUKTURA BIZMUT TELURIDA

Kristalografski podaci o jedinjenju bizmut telurida prvi put su objavljeni 1939. godine (Gol'cman i dr., 1972).

Kristali bizmut telurida sastavljeni su od heksagonalnih slojeva sličnih atoma (slika 4).

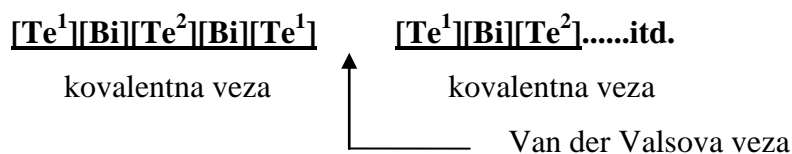
Osnovni deo strukture čine pet slojeva, $-[\text{Ha}(3a)]\text{-Me}(6c)\text{-}[\text{Ha}(6c)]\text{-Me}(6c)\text{-}[\text{Ha}(3a)]\text{-}$, gde Ha mogu biti halkogeni elementi Te ili Se, a Me su metaloidi Bi i Sb. Tri takve petoslojne ploče nalaze se u jediničnoj ćeliji formirajući heksagonalnu osu c od oko 30 Å.



Slika 4. Kristalna struktura Bi_2Te_3

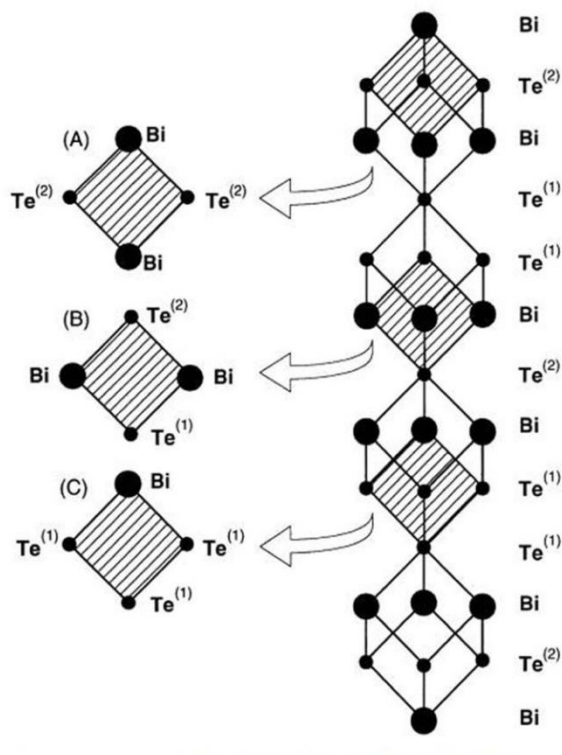
Halkogeni elementi smešteni su u dva Vikofova položaja: $3a$ i $6c$, dok se metaloidi nalaze u $6c$. Halkogeni elementi u položaju $3a$ vezani su za 6, dok su oni u položaju $6c$ vezani za samo 3 susedna atoma Me . Ta razlika u koordinaciji prouzrokuje različite dužine $Ha - Me$ veza: za koordinacioni broj 6 veze su nešto duže nego za koordinacioni broj 3. Slojevi metaloida i slojevi halkogenih elemenata smenjuju se naizmenično duž heksagonalne ose c , a povezani su slabim Van der Valsovim vezama.

Dok se naizmenični slojevi bizmuta i telura drže na okupu jakim kovaletnim vezama susedni slojevi telura se drže zajedno samo slabim Van der Valsovim vezama kao na slici 4.



Zbog toga se kristal bizmut telurida lako cepa duž ovih telur - telur slojeva.

Strukturna ispitivanja su pokazala da se Se najpre ugrađuje u $3a$, pa tek onda u $6c$ položaj, gde je zajedno sa Te nasumice raspoređen zadržavajući romboedarsku simetriju. U jedinjenjima dopiranim antimonom, antimon se ugrađuje na mesto većeg jona bizmuta što kao posledicu ima smanjenje jedinične ćelije.



Slika 5. Kristalna struktura Bi_2Te_3 duž $[111]$ pravca (Chitroub i dr., 2000)

1.3 Odstupanje od Stehiometrije u Bizmut Teluridu

Pri spajanju bizmuta i telura u stehiometrijskom odnosu prema Bi_2Te_3 , uvek se dobijaju poluprovodnici p tipa koji imaju veliku koncentraciju nosioca naelektrisanja ($p \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Satterwajt i Jur (Satterwaite i Ure, 1957) su na osnovu merenja električnih osobina dobili fazni sastav blizu Bi_2Te_3 i utvrdili da je tačka topljenja jedinjenja pomerena u stranu viška Bi. Ofergeld i Kakenberg (Offergeld i Cakenberghe, 1959) su metodom diferencijalne termičke analize pokazali da takav kvazistehiometrijski bizmut telurid ima sastav:

Bi - 40.065 ± 0.015 at%

Bi₂Te₃

Te - 59.939 ± 0.015 at%

Na osnovu njihovih podataka se i u **Bi₂Se₃** i **Sb₂Te₃** takođe primetilo odstupanje od stehiometrije. Pri legiranju „stehiometrijskih količina“ komponenata ta jedinjenja imaju sastav:

Bi - 40.02 ± 0.01 at%

Bi₂Se₃

Se - 59.98 ± 0.01 at%

Sb - 40.4 ± 0.05 at%

Sb₂Te₃

Te - 59.6 ± 0.05 at%

Na taj način kvazistehiometrijske formule sva tri jedinjenja imaju višak elektronegativnijeg elementa, što može dovesti do pojave donorskih ili akceptorskih centara. U jedinjenjima sa formulom **A_xB_y** atomi koji su višak se raspoređuju u kristalu na tri načina (Kröger A., 1958):

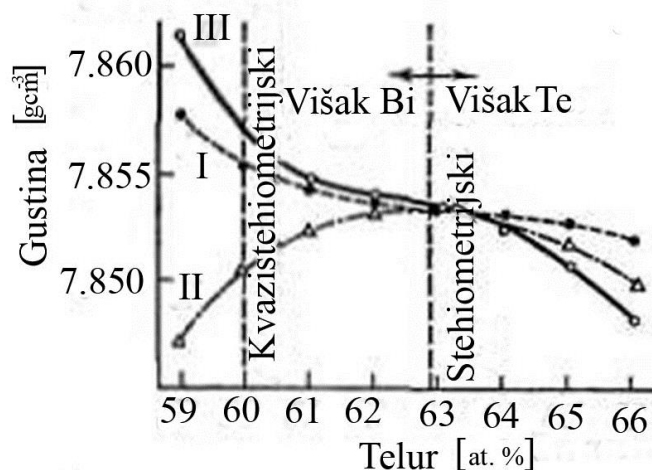
- u međučvorovima (*A_i* ili *B_i*)
- u normalnim mestima rešetke sa obrazovanjem vakancija. Pri tome *n* atoma viška *A* u mestima *A* (*A_A*) daju ny/x vakancija na mestima *B* (*V_B*) i analogno *m* atoma viška *B* u mestima *B* (*B_B*) daju mx/y vakancija u mestima *A* (*V_A*).
- obrazuju antistrukturni tip defekta pri kojem se na primer atomi *A* raspoređuju na mestima atoma *B*. U tom slučaju *n* atoma viška tipa *A* u količini $nx/(x+y)$ se raspoređuju na normalnim mestima rešetke (*A_A*) a ostali deo $ny/(x+y)$ zauzimaju mesta atoma *B* (*A_B*). Analogna slika se dobija ukoliko je višak atoma tipa *B*.

Tabela 1. Uticaj viška atoma **Bi** i **Te** na električne osobine **Bi₂Te₃**

Mehanizam	Broj donora (<i>d</i>) ili akceptora (<i>a</i>) na jedan atom viška Bi ili Te u Bi ₂ Te ₃	
	Bi	Te
Međučvorovski	1 d	1 a
Vakanski	3/2 d	2/3 a
Antistrukturni	3/5 a	2/5 d

U tabeli 1. su navedene ocene dejstva viška atoma Bi i Te na električne osobine Bi_2Te_3 . U sva tri razmatrana slučaja električne osobine su različite zbog odstupanja od stehiometrije. Na osnovu radova (Satterwaite i Ure, 1957; Offergeld i Cakenberghe, 1959; Kröger A., 1958) u literaturi je oživela diskusija o prirodi defekata u Bi_2Te_3 . Jedni autori su tvrdili da je velika koncentracija šupljina u kvazistehiometrijskim formulama uslovljena pojavom vakancija na mestima $\text{Te}^{(2)}$ (Satterwaite i Ure, 1957) dok je drugi povezuju sa obrazovanjem antistruktornog tipa defekta, pri kojima se višak atoma Bi raspoređuje na mestima $\text{Te}^{(2)}$ (Offergeld i Cakenberghe, 1959; Teramoto i Takayanagi, 1961). Odgovor na to pitanje su dali eksperimenti Milera i njegovih saradnika preciznim merenjem gustine Bi_2Te_3 dobijenog iz rastopa sa različitim sadržajem Te. Iz podataka o konstantama rešetke se može dosta tačno izračunati rendgenska gustina Bi_2Te_3 i uporediti sa eksperimentalno dobijenim podacima.

Ako višak Bi zauzima mesta Te (antistruktorni tip defekta) to će eksperimentalno dobijena gustina biti veća od izračunatih vrednosti, i obrnuto ako se obrazuju vakancije na mestima Te to će izmerena gustina bita manja od rendgenske (pri raspoređivanju atoma Bi i Te u međučvorovima eksperimentalna gustina će biti znatno veća od izračunate).



Slika 6. Gustina uzorka Bi_2Te_3 u zavisnosti od sadržaja telura (Gol'cman i dr., 1972)

Na slici 6 su dati rezultati Milera i njegovih saradnika za gustinu uzoraka Bi_2Te_3 izmerenih metodom hidrostatičkog merenja u zavisnosti od sastava legure koji se nalazi u ravnoteži sa uzorkom. Kriva I je izračunata na osnovu antistruktornog, a kriva II na osnovu vakantnog tipa defekta. Kriva III je dobijena eksperimentalno. Sve tri krive se

seku u tački 62.8 at.% Te. Kristali dobijeni iz rastopa sa tom količinom Te imaju minimalnu koncentraciju nosioca naelektrisanja i njihova gustina se podudara sa izračunatim za parametar rešetke ($\rho=7.8535 \text{ gcm}^{-3}$). Može se smatrati da takvi uzorci imaju stehiometrijski sastav. Kristali dobijeni iz rastopa sa manjom količinom Te su obogaćeni bizmutom, sa većom - telurom.

Podaci sa slike 6 ubedljivo pokazuju da za uzorke sa viškom Bi (u tom slučaju i za kvazistehiometrijski $\rho=7.8588 \text{ gcm}^{-3}$ koji se najčešće eksperimentalno istražuju) dobro pristaje antistruktorni tip defekta. U radu se daje ocena energije obrazovanja antistruktornog defekta. Ona iznosi $\approx 0.4 \text{ eV}$ što je oko tri puta manje od energije obrazovanja vakancije Te. Zaključuje se da je obrazovanje antistruktornog defekta energetski povoljnije.

Odstupanje od stehiometrije se odražava i na toplotnu provodnost a neznatno na parametre kristalne rešetke. Sonpaje (Gol'cman i dr., 1972) je predložio empirijsko pravilo. Ako je odnos parametara rešetke c/a manji od neke kritične veličine, koja iznosi 6.98212 uzorci imaju p tip provodnosti (višak Bi), a ako je veće n tip (višak Te).

Pokretljivost kvazistehiometrijskih kristala (legiranih i nelegiranih) je znatno manja od pravih stehiometrijskih kristala Bi_2Te_3 s istom koncentracijom nosioca naelektrisanja.

Zato se pri pripremanju kristala Bi_2Te_3 i njegovih čvrstih rastvora za termoelektričnu primenu u cilju povećanja faktora kvaliteta u rastop dodaje neki višak Te u poređenju sa izračunatom stehiometrijom komponenata.

Za Bi_2Se_3 i Sb_2Te_3 Ofergeld i Kakenberg (Gol'cman i dr., 1972) su pokazali da višak Bi i Sb zauzima različite položaje u rešetci. Sb u Sb_2Te_3 kao i Bi u Bi_2Te_3 obrazuje antistruktorni tip defekata. Zato Sb_2Te_3 ima p tip provodnosti. Pri obrazovanju čvrstih rastvora Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 sa povećanjem sadržaja Sb_2Te_3 antistruktorni defekti Bi postepeno se zamenjuju defektima Sb.

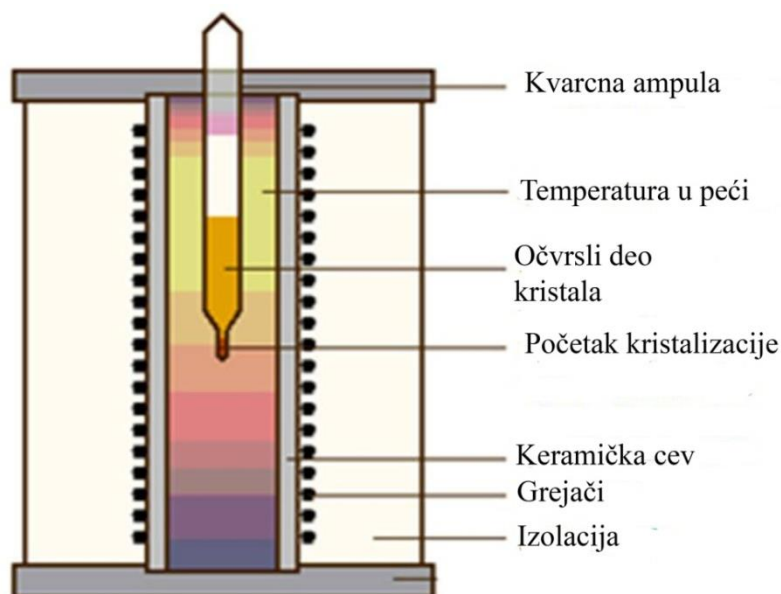
U Bi_2Se_3 je potrebno pretpostaviti da se višak Bi raspoređuje u međučvorovima i daje tri elektrona na atom (Offergeld i Cakenberghe, 1959) tako da Bi_2Se_3 ima uvek n tip provodnosti. Pri obrazovanju čvrstog rastvora $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Se}_3$ sa porastom količine Se višak Bi postepeno prelazi iz antistruktornih mesta u međučvorove (Offergeld i Cakenberghe, 1959; Nakajima S., 1963). Provodnost legura se pri tome menja iz p tipa u n tip.

2 TEORIJSKI DEO

2.1 EKSPERIMENTALNE METODE DOBIJANJA MONOKRISTALA

2.1.1 Metoda Bridžman-a

Metoda Bridžman-a (Percy Williams Bridgman, američki fizičar, 1882–1961) je metoda rasta kristala iz rastopa. Na rast kristala iz rastopa utiče odvođenje latentne toplote kristalizacije. Odvođenje toplote sa fronta kristalizacije može se vršiti kroz kristal i preko rastopa. Monokristali se iz rastopa skoro isključivo dobijaju odvođenjem toplote kroz kristal. Bridžman metoda može da omogući visok stepen čistoće, a pri specijalnim uslovima i kristal bez mnogo grešaka. Ova metoda je jednostavna i jeftina metoda izrade poluprovodnih masivnih monokristala (Luković D., 2005; Spasojević i Popović, 1995; Nikolić i dr., 1990; Đurić S., 2002). Dobijanje monokristala ovom metodom prikazano je na slici 7.



Slika 7. Rast kristala Bridžman metodom

Uređaj za dobijanje kristala Bridžman metodom sastoji se iz nekoliko radnih delova: keramičke cevi, izolacije, grejača i kvarcne ampule. Materijal od koga raste monokristal topi se u kvarcnoj ampuli čiji su zidovi sa unutrašnje strane prevučeni tankim filmom grafita. Grafitiziranje je izvršeno kvašenjem zidova ampule i zagrevanjem plamenikom na 1000°C. Vrh kvarcne ampule je konusnog oblika zbog lakšeg formiranja klice tj. centra kristalizacije.

Ampula se vakumira do 10^{-6} - 10^{-3} Pa, a potom zatopi. Uobičajeno je da se ona stavlja u drugu spoljašnju ampulu koja se takođe vakumira i zatopi.

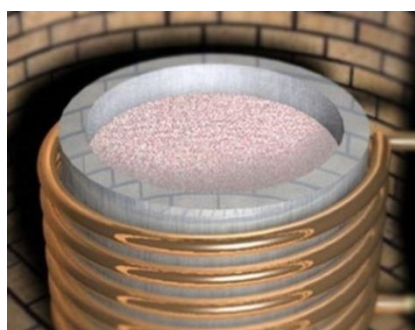
Peć u koju se stavlja ampula sa materijalom ima svoj „temperaturni profil“. Temperaturni gradijent u peći je veoma bitan za rast kristala. Temperatura centralnog dela peći je nešto viša od temperature topljenja materijala. Ampula se u oblast peći spušta određenom brzinom (0.8-1.5) mmh^{-1} . Kada dospe u „hladniju“ oblast peći, gde je temperatura niža od temperature topljenja materijala, u konusnom delu ampule započinje kristalizacija formiranjem klice. Početak rasta kristala nastaje spontanom nukleacijom tako da se dobija monokristal proizvoljne orijentacije (Nikolić i Golubović, 2001). Postepenim spuštanjem ampule i preostali deo materijala očvršćava. Pošto se većina poluprovodnih materijala širi pri hlađenju dolazi do prskanja unutrašnje ampule, ali prisustvom spoljašnje ampule sprečava se oksidacija materijala koji je još uvek na visokoj temperaturi.

Dobre strane ovog postupka su jednostavnost dobijanja monokristala i mogućnost rada sa vrlo malim količinama materijala. Bridžman metodom proces kristalizacije započinje spontanom nukleacijom i zrnom sa najpovoljnijom orijentacijom. Najveći nedostatak metode je što je veličina monokristala ograničena veličinom ampule i dužinom peći. Zbog različitih koeficijenata termičkog širenja monokristala i kvarca, ali i težeg mešanja različitih komponenta prisutan je veliki broj defekata koji utiču na kvalitet monokristala.

2.1.2 Metoda Čohralski

Metoda Čohralski ili metoda izvlačenja (Jan Czochralski, poljski hemičar, 1885–1953) mnogo se koristi za izradu monokristala u laboratorijskim uslovima, ali pre svega, u industrijskoj proizvodnji poluprovodnika. Dobijanje monokristala ovom metodom prikazano je na slici 8. Materijal od kojeg se izvlači monokristal rastopljen je u vatrostalnoj posudi (tiglu) pomoću otpornih grejača ili pomoću visokofrekventnog generatora. Pre početka zagrevanja tigla, sistem u zatvorenoj i izolovanoj komori se ispira inertnim gasom oko 30 minuta brzinom protoka 10 lmin^{-1} . Pri izvlačenju monokristala monokristalna klica se najpre uroni u rastop, a zatim se lagano izvlači iz rastopa (brzinom u granicama od 0.7 mmh^{-1} do 2 cmh^{-1} u zavisnosti od tipa materijala) uz istovremenu rotaciju i klice i tigla. Time se obezbeđuje koncentričan rast kristala, ravnomerniji raspored temperature rastopa i raspodele primesa duž monokristala (Vujatović i dr., 1982). Klica ima nešto nižu temperaturu od rastopa, a hemijski sastav klice je vrlo blizak

hemijskom sastavu rastopa. Da bi se izbeglo ugrađivanje neželjenih primesa, monokristali se izvlače ili u vakuumu, ili u zaštitnoj atmosferi nekog gasa (argon, azot). Dopiranje (ugrađivanje primesa) monokristala vrši se na dva načina, u zavisnosti od željene koncentracije primesa i slobodnih nosilaca. Ukoliko se želi velika koncentracija primesa u monokristalu ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) unapred proračunata količina primese se uvodi direktno u tigl kroz cev. Za dobijanje monokristala sa malom koncentracijom primesa i slobodnih nosilaca rastopljenoj masi se, kao primesa, dodaje jedinjenje osnovne poluprovodničke materije i elemenata primese. Monokristali su obično ako je industrijska proizvodnja od 10 do 50 kg a za laboratorijske uslove od 200 gr do 1 kg, što zavisi od materijala i namene.



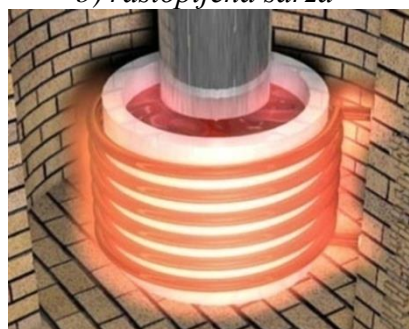
a) vatrostalna posuda sa šaržom



b) rastopljena šarža



c) klica



d) uranjanje klice u rastop



e) izvlačenje monokristala iz rastopa

Slika 8. Dobijanje monokristala Čohralski metodom

(<http://www.theimage.com/newgems/synthetic/syntheticanimate2.html>)

3 PREGLED DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

Od otkrića (Goldsmid i Douglas, 1954) da termopar koji sadrži bizmut telurid, Bi_2Te_3 pokazuje značajno smanjenje temperature pomoću Peltierovog efekta ovo jedinjenje se veoma mnogo koristi u izgradnji termoelektričnih modula. Performanse ovih modula se stalno poboljšavaju, u odnosu na prvobitne. Termoelektrični faktor kvaliteta, ZT (Ioffe A., 1957), koji se danas obično izražava u bezdimenzionalnom obliku porastao je od 0.5 do vrednosti znatno većih od jedan. Striktno govoreći, Z treba da bude definisan za par termoelemenata, pošto se Peltierov i Zebekov efekat manifestuju za termoparove, a ne pojedinačne materijale. Međutim, pogodno je da se izaberu materijali na osnovu maksimizacije Z za svaku granu. U slučaju da p i n grana imaju vrlo različite osobine kao na primer, kada je jedna grana superprovodnik, Z se definiše za termopar (Vedernikov i Kuznetsov, 1995; Goldsmid i dr., 1988). Od samog početka je jasno da je postojala potreba za optimizacijom (Goldsmid i Douglas, 1954; Ioffe A., 1957) koncentracije nosioca naelektrisanja dopiranjem sa donorskim ili akceptorskim nečistoćama. Kada postoji samo jedna vrsta nosioca naelektrisanja, elektroni ili pozitivne šupljine, Zebekov koeficijent na datoj temperaturi pada sa povećanjem električne provodnosti. Zebekov koeficijent i električna provodnost su kombinovani odnosom, $S^2\sigma$, poznatim kao faktor snage. Pošto je cilj da ovaj parametar bude što je moguće veći, onda se mora imati na umu da velika električna provodnost takođe podrazumeva veliku elektronsku komponentu toplotne provodnosti. Većina ranih poboljšanja došla su kroz smanjenja komponente rešetke toplotne provodnosti, k_l . Ovo je postignuto primenom čvrstih rastvora (Rosi i dr., 1959) bizmut telurida sa izomornim jedinjenjima antimon telurida i bizmut selenida. Poboljšano rasipanje fonona u ovim čvrstim rastvorima obično nije praćeno smanjenjem pokretljivosti nosioca naelektrisanja. Ovo je donekle iznenađujuće, jer nosioci naelektrisanja obično imaju veću srednju slobodnu putanju. U poslednjih nekoliko godina, dalja smanjenja provodnosti rešetke dobijena su usvajanjem nanostrukture. Iako je izgledalo da je prvobitni cilj poboljšanje faktora snage preko kvantnih efekta zatvorenog prostora (Hicks i Dresselhaus, 1993), u stvari, ispostavilo se da je glavna prednost proistekla iz fononskog rasipanja na granicama nano veličine zrna (Venkatasubramanian i dr., 2001; Touzelbaev i dr., 2001). Drugim rečima, nano-strukturisanje izgleda da utiče na provodnost rešetke a ne na osobine elektronskog transporta. Postoji mogućnost da neki od čvrstih rastvora mogu imati veće energetske procepe od samog bizmut telurida. Varijacija energetskog procepa sa

sastavom je proučavana za $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ sistem od strane Greenaway i Harbeke (Greenaway i Harbeke, 1965). Legure bizmut-selen-telur najčešće se koriste kao negativne komponente u rashladnim modulima, verovatno zato što je potrebna manja koncentracija donorskih nečistoća za optimizaciju koncentracije nosioca naelektrisanja nego što bi moglo da bude za čist bizmut telurid ili legure koje sadrže antimon. Malo je urađeno na primeni legura bizmut-selen-telur kao materijala p tipa, verovatno zato što je lakši za optimizaciju p tipa bizmut-antimon-telurid. Ima malo podataka da se energetske procepe značajno menja kako se dodaje antimon telurid bizmut teluridu, ipak, sve do nedavno, smatralo se da čvrsti rastvori koji sadrže više od oko 75% Sb_2Te_3 moraju imati manju širinu procepa jer je to bio izazov za dobijanje Zebekovog koeficijenta od čak $200 \mu\text{VK}^{-1}$ za takve materijale. Neobično je da se nađe Zebekov koeficijent iznad $150 \mu\text{VK}^{-1}$ za Sb_2Te_3 , a to bi moglo da ukazuje da je energetske procepe manji nego kod Bi_2Te_3 . Međutim, čini se da je to zbog odstupanja od stehiometrije u ovom jedinjenju, a ne zbog malog energetske procepa (Zheng i dr., 2013). Teško je dodati dovoljno donora nečistoće da nadoknadi veliku koncentraciju ugrađenim akceptorom. Sun i saradnici (Sun i dr., 2013) su pokazali da Zebekov koeficijent može porasti do oko $200 \mu\text{VK}^{-1}$ na 500 K čak i kada je oko $175 \mu\text{VK}^{-1}$ na sobnoj temperaturi. Ovo pokazuje da je energetske procepe manji od energetske procepa Bi_2Te_3 . ZT je relativno mali, samo oko 0.25 na sobnoj temperaturi, ali je utvrđeno da raste na oko 0.55 na 550 K . Toplotna provodnost nije naročito visoka, tako da je mala vrednost ZT zbog prilično malog faktora snage (električna provodnost je mnogo manja nego kod bizmut telurida sa istim Zebekovim koeficijentom). Iz ovog rada je očigledno da legure koje su bogate Sb_2Te_3 mogu biti korisni materijali za generatore. Mehta i saradnici (Mehta i dr., 2012) smatraju da energetske procepe Sb_2Te_3 može biti veći nego kod Bi_2Te_3 . Oni su potisnuli nedostatke koji normalno postoje u Sb_2Te_3 dopiranjem sa sumporom. Kao rezultat toga mogao je da se dobije ZT jednak 0.95 na 420 K . Jedan od razvoja u poslednjih nekoliko godina bio je uvođenje filtriranja energije kao sredstva kontrole Zebekovog koeficijenta. Na primer, moguće je (Heremans i dr., 2008) da se poboljša faktor snage u PbTe dopiranjem sa Tl . U ovom slučaju, energetske stanja povezana sa Tl se nalaze i unutar glavne energetske trake, a to dovodi do pojačanog Zebekovog koeficijenta. Moguće je da se sličan efekat javi kada se Sn doda bizmut teluridu (Jaworski i dr., 2009). To može da omogući da Zebekov koeficijent ostane visok kada Fermijeva energija leži duboko u glavnoj zoni čime se smanjuje doprinos manjinskog nosioca naelektrisanja. Još jedna

mogućnost koja bi mogla da omogući postizanje većeg Zebekovog koeficijenta sa manjim zabranjenim procepom je uvođenje rasejanja jonizovane nečistoće. Ioffe (Gol'cman i dr., 1972) je pokazao da povećanje energije nosiocima naelektrisanja, nakon uvođenja rasejanja jonizovane nečistoće može da kompenzuje smanjenje električne provodnosti. S druge strane, efekat bi bio mnogo korisniji u mešovitom provodniku (Goldsmid H., 2006). Pokazalo se da maksimalan Zebekov koeficijent u provodniku sa nultom širinom zabranjene zone, nalik bizmutu, može biti povećan rešetkom rasejanja sa $104 \mu\text{VK}^{-1}$ na $242 \mu\text{VK}^{-1}$ sa optimalnim udelom rasejanja jonizovane nečistoće rasejanja. Verovatno bi mogao da se poveća doprinos rasejanja jonizovane nečistoće kontra dopiranjem, mada se mora priznati da se takvo rasejanje obično ne posmatra u bizmut teluridu. To je zato što takav materijal ima veoma veliku dielektričnu konstantu, koja štiti nosioce naelektrisanja od kulonovog polja jona nečistoće.

1982. god. Goldsmid i Cochrane (Goldsmid i Cochrane, 1982) su dizajnirali termoelektrični generator. Njihov termoelektrični generator je bio izrađen od legure bizmut telurida sa maksimalnom radnom temperaturom od 200°C . Oni su jasno pokazali da ZT na visokim temperaturama može definitivno biti povećan podizanjem koncentracije nosioca naelektrisanja, iako dopirani materijali u velikoj meri ne bi bili mnogo korisni za hlađenje. Nakon optimizacije, dobijena je mala promena ZT sa temperaturom u rasponu 300 K do 450 K. Maksimalna vrednost ZT na 300 K za p tip legure bila je manja od jedan i svakako bi mogla da bude poboljšana primenom nano strukturiranja. Ipak, i dalje je verovatno tačno da je optimalan Zebekov koeficijent na različitim temperaturama malo promenjen u slučaju primene nanostrukture. Goldsmid i Cochrane su utvrdili da najbolji materijal za primenu na 200°C treba da ima Zebekov koeficijent manji od $150 \mu\text{VK}^{-1}$ na 300 K, i svojstvo izbora takvog materijala je evidentno kada pravimo poređenje sa, recimo, podacima Imaduddina i Duprea (Imamuddin i Dupre, 1972) koji su proučavali legure p tipa u temperaturnom opsegu 300 K do 600 K.

Termoelektrična svojstva legura bizmut telurida su ispitivana od strane više autora u poslednjih nekoliko decenija. Jedan od najvažnijih sveobuhvatnih tretmana su dali (Scherrer i Scherrer, 1995; Scherrer i Scherrer, 2012). Opšte je prihvaćeno da su ove legure najbolji dostupni materijali za generisanje, kao i hlađenje na skoro sobnoj temperaturi (Snyder G., 2006). Čak i kada su dostupni izvori više temperature, legure

bizmut telurida treba koristiti na niskim temperaturnim krajevima segmentiranih termoelemenata.

Iako je problem poboljšanja sastava legura bizmut telurida za primene na niskim temperaturama uspešno razmatran od strane Kutasova i saradnika (Kutasov i dr., 2006), čini se da je malo pokušavano da se ovi materijali optimizuju za upotrebu na visokim temperaturama.

Son i saradnici (Son i dr., 2013) su proizveli p tip legure bizmut telurida primenom procesa sinterovanja. Otkrili su da mogu da kontrolišu veličinu zrna podešavanjem vremena mlevenja mlina sa kuglama tokom pripreme prahova. Veličina zrna je bila dovoljno mala za materijal koji se opisuje kao rasuta nanostruktura. Zanimljiva karakteristika njihovih zapažanja je jasna demonstracija potrebe optimizacije dopiranja za visoku temperaturu materijala. Na primer, materijal sa najvećom vrednošću ZT od 1.1 na 300 K je imao dosta nisku vrednost od oko 0.2 na 575 K. S druge strane, uzorak sa ZT jednak 0.5 na 300 K je imao vrednost od 0.6 na 575 K sa maksimumom od 0.9 na oko 475 K.

Problemom optimizacije sadržaja nečistoća legura bizmut telurida za određene temperature pozabavio se Kuznjecov (Kuznetsov V., 2012) u proizvodnji funkcionalno gradiranih termoelemenata. Min i Rowe (Min i Rowe, 1995) su razmatrali optimizaciju Peltierovog modula za upotrebu u proizvodnji električne energije, ali nisu tretirali pitanje sastava termoelemenata. Matsuura i Rowe (Matsuura i Rowe, 1995) su izabrali legure bizmut telurida kao najpovoljnije materijale za generatore do 150°C, ali nisu razmatrali optimizaciju Zebekovog koeficijenta. Važno je napomenuti, međutim, da je njihova legura n tipa $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.25}\text{Se}_{0.75}$, prikazala gotovo konstantnu vrednost od $2 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ za Z na svim temperaturama od 0°C do 150°C, što podrazumeva kontinuiran porast ZT sa temperaturom iznad ovog opsega. Dashevsky i saradnici (Dashevsky i dr., 1997) dali su recenziju materijala generatora do 800°C, navodeći $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{2.4}$ i $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, kao materijale n i p tipa do 300°C, ali bez razmatranja optimizacije koncentracije nosioca naelektrisanja.

Kusano i Hori (Kusano i Hori, 2002) opisali su osobine $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ sa 0.3 mas% PbTe i pokazali da je ZT porastao sa oko 1.0 na 323 K do 1.1 na 380 K, a zatim pao na 0.8 na 623 K. Materijal je proizveden spark plazma sinterovanjem i nije pokazivao nikakve efekte nanostrukture. Generalno je utvrđeno da se dobre legure

bizmut telurida n tipa teže proizvode od legure bizmut telurida p tipa. To je delimično zbog prilično visokog odnosa elektronske pokretljivosti paralelno sa i normalno na ravan cepanja. Svojstva n tipa $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, sa x između 0.5 i 0.7, su proučavana od strane Gerovac i saradnika (Gerovac i dr., 2002) u pogledu njihove primene u generatorima. Nanostrukturiran bizmut telurid je ispitivan na temperaturama do 430 K od strane Yu i saradnika (Yu i dr., 2013). Uzorci su pripremljeni, spark plazma sinterovanjem ili procesima visoke temperature - visokog pritiska. Prilično nizak Zebekov koeficijent, 130 do $150 \mu\text{VK}^{-1}$ na sobnoj temperaturi, sugeriše da bi materijal mogao dobro da se optimizuje za primenu na visokoj temperaturi. Međutim, kako je priznato od strane autora, njihovi uzorci su nehomogeni i postoje dokazi mešovite provodljivosti iz podataka toplotne provodljivosti. Iako je dobijena niska vrednost ZT , između 0.4 i 0.5, ne mora da znači da će ova vrsta obrade uvek dati lošiji materijal.

Dobar materijal p tipa izgleda da su proizveli Li i saradnici (Li i dr., 2013). Rasuti nanostrukturirani uzorci p tipa $(\text{Bi-Sb})_2\text{Te}_3$ legure su napravljeni mehaničkim legiranjem i spark plazma sinterovanjem. Merenja su pokrivala temperaturni opseg do 580 K i sadržala u velikoj meri dopiran materijal u kojem je Zebekov koeficijent rastao stalno sa temperaturom. Utvrđeno je da je ZT bio 1.39 na 370 K tako da se materijal svakako čini pogodnim za primenu samo iznad sobne temperature. Međutim, primećeno je da je akceptor nečistoće bio bakar, za koji je često utvrđeno da se ponaša kao donor, kada se nalazi između slabo vezanih slojeva telura u kristalnoj rešetki. Ostali autori (Lee i dr., 2012) su takođe izveštavali o korisnim termoelektričnim osobinama materijala bogatih bakrom i srebrom.

Jedan od radova koji opisuje osobine nanostrukturnih materijala iznad sobne temperature je objavio Bulat sa saradnicima (Bulat i dr., 2013). Materijal je bio p tipa sa sastavom $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$. Visok faktor vrednosti, ZT , jednak 1.25 na oko 100°C , pripisuje se veoma maloj provodnosti rešetke. Sinterovan materijal je pripremljen od prahova sa veličinom zrna reda 100 nm. Značaj strukture prahova u bilo kom procesu sinterovanja je očigledan iz rada Wu i saradnika (Wu i dr., 2013). Najbolji rezultati su postignuti primenom savitljivih nano listova nalik cvetu. Nešto veće vrednosti ZT su dobili Xie i saradnici (Xie i dr., 2013) koji su kombinovali topljenja sa okretanjem i spark plazma sinterovanjem. ZT vrednost od 1.5 na 400 K pronađena je za p tip $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ ali kada su istu tehniku primenili na n tip $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y)$ dobili su vrednost ZT od samo 1. Većina

ranih studija o sinterovanim Bi_2Te_3 legurama iskoristile su veličinu krupnih čestica da minimiziraju efekat oksidacije (Cope i Penn, 2014). S druge strane, za proizvodnju nanostrukturnih materijala potrebni su vrlo fini prahovi. Ovaj problem su uspešno rešavali Nguyen i saradnici (Nguyen i dr., 2012) spark tehnikom. Uzorci p tipa $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ napravljeni sinterovanjem ovih prahova su dali ZT vrednost od 1.36 na 360 K.

Materijal n tipa sa formulom $\text{Li}_x\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ su pripremili Chen i saradnici (Chen i dr., 2013) metodom sinterovanja. Autori tvrde da primena Li kao dopanta poboljšava ZT za oko 25%. Značajna karakteristika ovog rada je održavanje relativno visoke ZT vrednosti do temperature od 500 K.

Kim i saradnici (Kim i dr., 2012) proizveli su n tip nanokompozita bizmut selen telurida uvođenjem Bi_2Se_3 inkluzija nanočestica u rasuto stanje Bi_2Te_3 . Smanjenje provodnosti rešetke ogledalo se u porastu ZT na 320 K od 0.56 do 0.75. Merenje termoelektričnih svojstava pokrivalo je temperature do skoro 600 K. Međutim, ZT je stalno opadao sa porastom temperature preko celokupnog opsega. Ovo je uglavnom zbog toga pošto se Zebekov koeficijent stalno smanjuje.

Uticaj koncentracije dopanata Se i Fe na transportna svojstva elektrona i fonona u monokristalima Bi_2Te_3 ispitivali su Bhakti i saradnici (Bhakti i dr., 2015). Svi ispitivani kristali pokazivali su poluprovodničko ponašanje što je potvrđeno temperaturnom zavisnošću Zebekovog koeficijenta i električne provodnosti. U svom radu su se fokusirali na poboljšanje transportnih osobina boljom kontrolom stehiometrije kroz uniformnu raspodelu nečistoća tokom procesa rasta monokristala. Monokristali n tipa, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$, dopirani Se (Guo i dr., 2014; Son i dr., 2012) su najbolji termoelektrični materijali na približno sobnoj temperaturi sa maksimalnim faktorom kvaliteta ~ 1.04 na 125°C i približnim sastavom, $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ (Yan i dr., 2010). Sastav komercijalizovanog ingota p tipa je blizu $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sa bezdimenzionim faktorom kvaliteta $ZT \sim 1.0$ na 300 K (Poudel i dr., 2008; Snyder i Toberer, 2008). Esperimentalno je dobro utvrđeno da će u poluprovodniku p tipa, $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$, električna porovodnost (σ) biti pod kontrolom podešavanjem odnosa Bi i Sb. Vrednost električne porovodnosti (σ) na 300 K može se kontrolisati sa 670 Scm^{-1} ($\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$) (Xie i dr., 2009) do 1040 Scm^{-1} ($\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$) (Lee i dr., 2013) u masivnim polikristalima. Ovim podešavanjem sastava može se dobiti istovremeno poboljšanje ZT (~ 1.07 na 360 K) i odgovarajuća vrednost električne

porovodnosti (σ) ($\sim 980 \text{ Scm}^{-1}$ na 300 K) u $\text{Bi}_{0.42}\text{Sb}_{1.58}\text{Te}_3$. Drugi pristup za kontrolu vrednosti električne porovodnosti (σ) $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ je supstituciono dopiranje na Bi/Sb strani, koje izaziva varijaciju u koncentraciji nosioca naelektrisanja (n) i/ili promeni gustine stanja (Lee i dr., 2013; Cui i dr., 2006; Lee i dr., 2010; Lv i dr., 2010). U radu Poudela i saradnika (Poudel i dr., 2008) pokazano je da se može postići ZT 1.4 na 100°C u nanokristalnoj BiSbTe masivnoj leguri p tipa dobijenoj toplim presovanjem nanoprahova. Poboljšanje ZT je rezultat niske toplotne provodnosti izazvane povećanjem fononskog rasejanja po granicama zrna i prisustvom defekata. Što je još važnije, ZT na sobnoj temperaturi je oko 1.2 i 0.8 na 250°C što čini ove materijale korisne za primenu u rashladnim uređajima i generatorima.

4 PREDMET I CILJEVI ISTRAŽIVANJA

Imajući u vidu prethodno izneta razmatranja o kristalima bizmut telurida, istraživanja koja su izvršena u okviru ove doktorske disertacije bila su usmerena na:

- Poboljšanja osobina kristala bizmut telurida dopiranjem.
- Sintezu kristala bizmut telurida dopiranih selenom, cirkonijumom i arsenom, s tim u vezi kristali $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ dobijeni su Čohralski postupkom, a kristali $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$ i $\text{Bi}_{0.5}\text{As}_{1.5}\text{Te}_{2.98}\text{Se}_{0.02}$ Bridžman postupkom
- Određivanje strukture rešetke kristala.
- Određivanje hemijskog sastava kristala.
- Poboljšanje vrednosti ZT kristala smanjenjem toplotne provodnosti i povećanjem električne provodnosti i Zebekovog koeficijenta.
- Smanjenje toplotne provodnosti kristala bez promene električnih svojstava kroz povećanje transportnih parametara, kao što su nosioci naelektrisanja i pokretljivost.
- Karakterizaciju kristala bizmut telurida dopiranih selenom, cirkonijumom i arsenom; s tim u vezi određene su strukturne, mehaničke, transportne i termoelektrične osobine kristala.

Na osnovu iznetih ciljeva istraživanja predložene su hipoteze koje su proizašle iz analize literature i iz sve veće potrebe za smanjenjem globalnog zagrevanja usled upotrebe fosilnih goriva i cena energije. Iz tog razloga je povećano interesovanje za

poluprovodničkim monokristalima koji se mogu koristiti kao termoelektrični materijali za konvertovanje otpadne toplote u električnu energiju.

Osnovna hipoteza ove disertacije jeste da termoelektrični poluprovodnički monokristali mogu da se koriste za pretvaranje bilo koje vrste toplotne energije, kao što su otpadna toplota, solarna energija, toplota zračenja i td. direktno u električnu energiju kao i da se na osnovu utvrđenih karakteristika dobijenih kristala ispita mogućnost njihove eventualne praktične primene kao i proučavanje da se ovi materijali optimizuju za upotrebu i na visokim temperaturama.

Na osnovu osnovne hipoteze, može se izdvojiti nekoliko posebnih hipoteza:

- Pretpostavka uticaja selena, cirkonijuma i arsena kao dopanata na transportna svojstva.
- Pобољшanje transportnih osobina boljom kontrolom stehiometrije kroz uniformnu raspodelu nečistoća tokom procesa rasta kristala.
- Istraživanja novih monokristala bizmut telurida dopiranih cirkonijumom i arsenom kako bi se parametar kojim se vrednuje kvalitet poluprovodničkih monokristala (eng. *thermoelectric figure of merit, Z*) povećao.
- Potreba za optimizacijom koncentracije nosioca naelektrisanja dopiranjem sa donorskim ili akceptorskim nečistoćama

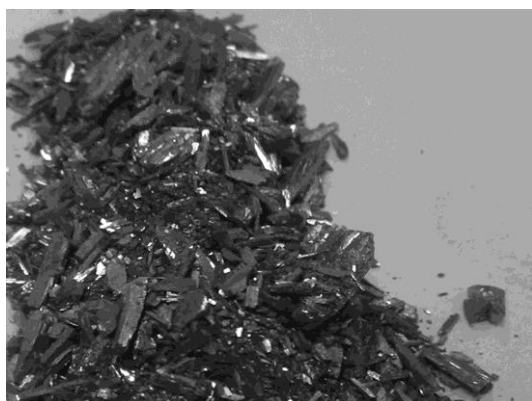
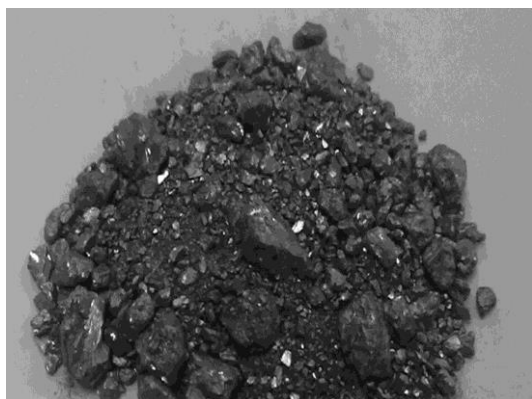
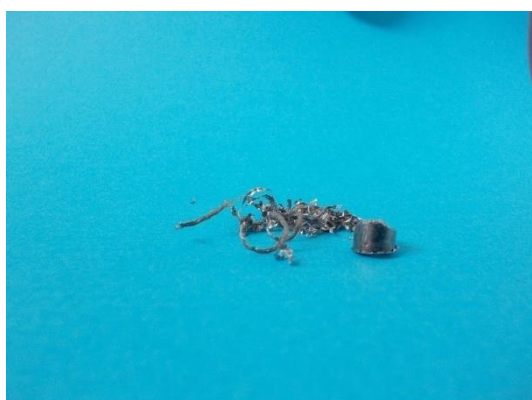
5 EKSPERIMENTALNI DEO

Za prvu seriju eksperimenata monokristali bizmuta i telura dopirani selenom dobijeni su Čohralski postupkom rasta monokristala na Nacionalnom Politehničkom Univerzitetu u Odesi. Za završnu seriju eksperimenata monokristali bizmuta i telura dopirani cirkonijumom i arsenom dobijeni su Bridžman postupkom u Srpskoj Akademiji Nauka i Umetnosti u Beogradu (slika 9).



Slika 9. Srpska Akademija Nauka i Umetnosti (SANU) Beograd

Za sintezu monokristala kao polazni materijali, slika 10, korišćeni su spektroskopski čisti materijali (5N i 6N). Telur (Sigma – Aldrich, 99.999%), antimon (Koch Light Laboratories LTD, 99.9999%), bismut (Sigma – Aldrich, 99.999%), selen (Alfa Aesar, 99.999%), cirkonijum (KEFO, 99.98%) i arsen (Koch-Light Laboratories Ltd Colnbrook Bucks England, 99.999%) uzimani su u određenoj proporciji.

*a) telur**b) antimon**c) bizmut**d) selen**e) cirkonijum**f) arsen**Slika 10. Polazni materijal za sintezu monokristala*

5.1 SINTEZA MONOKRISTALA $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ ČOHRALSKI POSTUPKOM

Sinteza kristala Čohralski postupkom ostvarena je u vatrostalnoj posudi sa šaržom željenog materijala i prahom B_2O_3 , uključujući visokofrekventnu peć sa grejačima i komorom sa azotom pod visokim pritiskom. Posuda je bila od materijala visoke čistoće koji nije reagovao sa šaržom. Šarža se lagano zagrevala do tačke topljenja, a zatim se rastop zagrevao na temperaturu 10°C višu od tačke topljenja šarže. Bridžman postupak korišćen je za dobijanje monokristala iz koga je isečena klica određene orijentacije. Klica je isečena iz dela monokristala gde je hemijski sastav najbliži hemijskom sastavu $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$. Po uranjanju klice u rastop kristali su izvlačeni brzinom izvlačenja od 4mmh^{-1} , rotacijom klice od 24 rpm i rotacijom od 8 rpm vatrostalne posude u smeru suprotnom od smera rotacije klice. Dobijen je monokristal $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ prečnika 8 mm i dužine 20 mm.

5.2 SINTEZA MONOKRISTALA $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$ I $\text{Bi}_{0.5}\text{As}_{1.5}\text{Te}_{2.98}\text{Se}_{0.02}$ BRIDŽMAN POSTUPKOM

Monokristalni uzorci p i n tipa, $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$ i $\text{Bi}_{0.5}\text{As}_{1.5}\text{Te}_{2.98}\text{Se}_{0.02}$, respektivno, sintetisani su Bridžman postupkom koristeći spektroskopski čiste materijale. Rast kristala Bridžman postupkom ostvaren je u zatvorenoj kvarcnoj ampuli pod pritiskom od 10^{-5} Pa. Pre početka same sinteze bilo je potrebno pripremiti kvarcnu ampulu. Jedan kraj kvarcne ampule je zatopljen kako bi se dobila poluotvorena cev. Ampula je sa unutrašnje strane prevlačena tankim filmom, garavljenjem, da bi se eliminisalo kvašenje ampule materijalom u rastopljenom stanju. Tanak film sa unutrašnje strane ampule sprečio je da šarža u rastopljenom stanju hemijski reaguje sa materijalom od koga je napravljena ampula u kome je monokristal očvršćavao. Sa donje strane ampula je bila konusnog oblika radi lakšeg formiranja klice. Na taj način se samo mali deo rastopa u vrhu kapilare konusnog oblika podhladio. Tokom rasta kroz kapilaru jedna klica sa najpovoljnijom orijentacijom nadvladala je ostale. Kao klica za kristalizaciju koristio se monokristal nastao u kapilari.



a) vakum sistem za vakumiranje ampula i naparavanje tankih filmova



b) rast monokristala u peći



c) pogled uzorka u peći odozdo



d) izvlačenje monokristala iz ampule



e) dopirani monokristal bizmut telurida

Slika 11. Postupak sinteze monokristala $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$ i $\text{Bi}_{0.5}\text{As}_{1.5}\text{Te}_{2.98}\text{Se}_{0.02}$ Bridžman postupkom od a) do e)

Pre početka rasta monokristala čvrsti sastojci su rastapani 72 h na temperaturi od 810°C , da bi nakon toga započelo kretanje ampule ka „hladnijoj“ oblasti peći.

Zagrevanje ampule na temperaturi sinteze trajalo je 3 dana. Zatim je ampula bila na stabilnom temperaturnom gradijentu 14 dana. Potom se hladila prirodnim putem do sobne temperature.

Brzina rasta kristala bila je 2.2 mmh^{-1} , a konačna dužina kristala iznosila je 8 cm. Nakon sinteze monokristala uzorci su prani u acetonu i ostavljani da se suše. Uzorci kružnog poprečnog preseka sečeni su sa ingota karborundum diskom kao što je prikazano na slici 12 a).



a) sečenje uzoraka



b) plan paralelno poliranje uzoraka

Slika 12. Priprema uzoraka za karakterizaciju

Dobijeni uzorci su na kraju mehanički polirani dijamantskim prahom veličine zrna $3 \mu\text{m}$, sve dok se nije dobila ogledalasto sjajna površina, slika 12 b).

6 METODE KARAKTERIZACIJE

Za karakterizaciju monokristala bizmuta i telura dopiranih selenom i prvu seriju eksperimenata korišćene su sledeće eksperimentalne metode: optička mikroskopija (LOM), skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzionom spektroskopijom X - zraka (SEM-EDS), diferencijalna termijska analiza (DTA), termo gravimetrijska analiza (TGA), metoda merenja mikrotvrdoće, termovizija, rendgenska difrakciona analiza, Holova i Van der Pauva metoda.

Za karakterizaciju monokristala bizmuta i telura dopiranih cirkonijumom i završnu seriju eksperimenata korišćene su sledeće eksperimentalne metode: skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzionom spektroskopijom X - zraka (SEM-EDS), rendgenska difrakciona analiza, dilatometrijska analiza, metoda vruće tačke,

Holova i Van der Pauva metoda i metoda merenja Zebekovog koeficijenta, električne i toplotne provodnosti.

Karakterizacija monokristala bizmuta i telura dopiranih arsenom vršena je samo energetska - disperzionom spektroskopijom X - zraka (EDS) i Holovom i Van der Pauvom metodom, jer je nakon izvršenih Holovih merenja odmah zaključeno na osnovu dobijene slabe pokretljivosti ispitivanih uzoraka, u odnosu na bizmut telurid n tipa, da As, uzet u toj količini kao dopant, ne daje očekivano poboljšanje.

6.1 OPTIČKA MIKROSKOPIJA (LOM)

Mikrostrukturalna analiza je obavljena primenom optičke mikroskopije (LOM) i skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetska-disperzivnim spektrometrom (SEM-EDS). Ispitivanja optičkom mikroskopijom obavljena su u Laboratoriji za fizičku metalurgiju na Tehničkom fakultetu u Boru. Za optičku mikroskopiju je korišćen optički mikroskop „Reichert MeF₂“ za uvećanja do 1000 puta. Uzorci za mikrostrukturalnu analizu su sečeni i zatapani u hladnopolimerizujuću akrilnu smolu trgovačkog naziva „Simgal“ i nagrizani reagensom sastava: I) HNO₃:HCl = 1:3; II) HNO₃:H₂O = 1:1; III) 100 ml H₂O, 300 ml HCl i 2 g FeCl₃ i IV) 100 ml H₂O, 25 ml HCl i 8 g FeCl₃.

6.2 SKENIRAJUĆA ELEKTRONSKA MIKROSKOPIJA (SEM) SA ENERGO DISPERZIVNOM SPEKTROMETRIJOM (EDS)

Sem analiza je izvršena na skenirajućem elektronskom mikroskopu „JOEL JSM 6610LV“, koji koristi W žicu ili LaB₆ kao izvor elektrona i poseduje Se, BSE, CL i EDS detektore. EDS je efikasna metoda za određivanje sastava materijala tj. identifikaciju elemenata u uzorcima, a radi u sklopu skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Ova tehnika koristi X-zrake emitovane iz uzorka za vreme bombardovanja elektronskim snopom. Tokom bombardovanja uzorka elektronskim snopom iz SEM-a pojedini elektroni površinskih atoma bivaju izbačeni. Nastalu vakanciju popunjava elektron sa višeg nivoa pri čemu se emituje X-zrak kao posledica zakona održanja energije za ova dva elektrona različite energije veze. EDS detektor meri broj emitovanih X-zraka u zavisnosti od energije. Obzirom da je energija X-zraka karakteristika elementa iz koga je X-zrak emitovan, dobijeni spektar energije u zavisnosti od relativnog broja detektovanih X-zraka je korišćen za kvalitativnu i

kvantitativnu analizu elemenata prisutnih u ispitivanom uzorku. Hemijska analiza identifikacije elemenata u uzorku je izvršena upotrebom elektronske disperzione spektroskopije (EDS). Određivanje sastava materijala vršeno je u atomskim i masenim procentima. Zbog tačnosti merenja atomski i maseni procenti uzeti su kao srednja vrednost izmerenih rezultata. Na osnovu elementarne analize ispitivanog uzorka dobila se empirijska formula jedinjenja.

Ispitivanja uzoraka ovom metodom su izvršena na Tehnološko metalurškom i Rudarsko geološkom fakultetu u Beogradu.

6.3 DIFERENCIJALNA TERMIJSKA ANALIZA

Termijsko ponašanje poluprovodnika je praćeno primenom metode diferencijalne termijske analize (DTA). Ispitivanja su vršena na Fakultetu Tehničkih nauka u Kosovskoj Mitrovici. DTA uređaj sadrži jednu peć i dve posudice povezane sa termoparovima. Jedana posudica je za uzorak koji se ispituje, a drugi za referentni material. Eksperimenti su vršeni u atmosferi vazduha pri $T_{max} = 800^{\circ}\text{C}$ uz konstantnu brzinu zagrevanja od $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$, podešavanu pomoću promenljivog transformatora. Kao referentni materijal je korišćena Al_2O_3 . Preciznost merenja u ispitivanom temperaturnom interval bila je $\pm 2.5^{\circ}\text{C}$. Ukupna masa materijala iznosila je 1 g.

6.4 TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

Termogravimetrijska analiza izvedena je pri brzini zagrevanja od $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ u atmosferi vazduha na $T_{max} = 500^{\circ}\text{C}$. Ukupna masa uzorka iznosila je 0.182 g. Merenja su izvedena na instrumentu „TA instruments” oznake SDT Q600.

6.5 METODA MERENJA MIKROTVRDOĆE

Mikrotvrdoća po Vickersu je određena na Tehničkom fakultetu u Boru, na aparatu za merenje mikrotvrdoće tipa „PMT 3“. Uzorci pripremljeni kao za metalografska ispitivanja postavljani su na postolje aparata gde se pod mikroskopom biralo tačno mesto gde se merila mikrotvrdoća. Uzorak se pomoću rotacionog postolja postavljao ispod utiskivača. Utiskivač koji na vrhu ima dijamantsku piramidu sa kvadratnom osnovom opterećivao se tegovima određene mase i postavljao se u slobodan položaj 15 s pri čemu se vršilo utiskivanje u uzorak. Mase korišćenih tegova

bile su od $15 \cdot 10^{-3}$ do $150 \cdot 10^{-3}$ kg. Zatim se uzorak ponovo rotirao do mikroskopa gde se pomoću skale izgravirane na objektivu očitavala veličina dijagonale u mernim podeocima. Sva merenja su izvršena na sobnoj temperaturi. Da bi se dobila vrednost veličine dijagonale u dužnim jedinicama, koristila se formula:

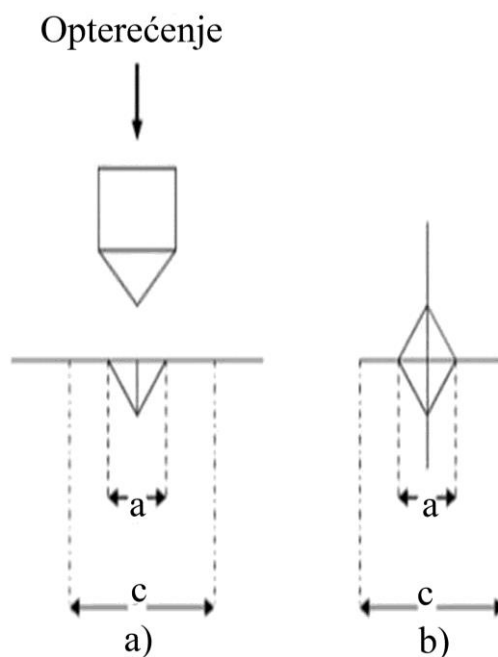
$$d_H = \text{očitana vrednost} \cdot 0.308 [\mu\text{m}]$$

Mikrovrdoća je izračunata preko formule:

$$HV_\mu = 1854 \cdot \frac{F}{d_H^2}$$

gde je:

- HV_μ je vrednost Vickersove mikrotvrdoće
- d_H dijagonala otiska vrha četvorostране piramide dobijene Vickersovom metodom ispitivanja mikrotvrdoće data u [μm]
- F opterećenje dato u [g]



Slika 13. Šematski prikaz Vickersovog testa mikrotvrdoće, a) poprečni presek i b) pogled odozgo

6.6 TERMOVIZIJA

Za termovizijska ispitivanja korišćena je digitalna termalna kamera Wohler IK 21 čiji je rad zasnovan na nehlađenom germanijumskom termoelektričnom linijskom detektoru. Termovizijsko snimanje je bezkontaktna metoda koja u realnom vremenu registruje emisiju toplote ili infracrvenog zračenja formiranjem termalne slike. Kamera sadrži softver koji pri konverziji termalne slike u termogram vrši neophodnu korekciju. Napaja se pomoću

standardne baterije za video kamere. Slike se prikazuju u boji na LCD ekranu a temperaturna raspodela površine koja se snima prikazuje se varijacijom boja. Pošto sva tela emituju toplotu, termovizijskim ispitivanjem se može dobiti jasnija slika o temperaturi tela u odnosu na okruženje u kome je telo. Skoro da ne postoji oblast u kojoj se ova moćna tehnika ne primenjuje. Jednostavno je koristiti je i ekološki je prihvatljiva (Stević i dr., 2008; Požega i dr., 2012; Požega i dr., 2015).

6.7 RENDGENOSTRUKTURNA ANALIZA

Određivanje parametara jediničnih ćelija poluprovodnika je obavljeno primenom metode rendgenske difrakcije (XRD) pomoću difraktometra za prah „Philips PW 1710“ pod sledećim uslovima - radni napon: $U=40$ kV; jačina struje: $I=30$ mA; talasna dužina: $CuK\alpha=1.54178$ Å; korišćen je grafitni monohromator, opseg ugao 2θ : 10° - 100° ; korak: 0.02° ; vremenska konstanta: 0.8 s po koraku. Dobijeni podaci položaja difrakcionih maksimuma 2θ ($^\circ$), vrednosti međupljosnih rastojanja d_{hkl} (Å) za sve hkl refleksije, kao i odgovarajući relativni intenziteti I/I_{max} dati su grafički i tabelarno. Na osnovu dobijenih vrednosti I/I_{max} i d_{hkl} i upoređivanjem sa literaturnim podacima i JCPDS i ICSD standardima, identifikovane su prisutne kristalne faze.

6.8 DILATOMETRIJSKA ANALIZA

Tačka topljenja uzorka određena je na dilatometru marke Bähr GmbH Thermoanalyse 802 s. Dilatometrijska analiza sprovedena je u atmosferi vazduha, pri brzini zagrevanja 10°Cmin^{-1} i $T_{max}= 600^\circ\text{C}$. Za ispitivanje je korišćen uzorak pravougaonog poprečnog preseka dimenzija 7.74 mm \times 4.82 mm \times 1.71 mm. Kao referentni material korišćena je alumina dimenzija 2×1.26 i dužine $l_0 = 0.45$ mm. Uzorak je postavljen u sendvič između dve pločice od alumine da ne bi došlo da zatapanja delova uređaja rastopom. Za merenje temperature korišćen je standardni termopar, tip S Pt/PtRh6. Platina sa telurom iz uzorka, koji ima nizak napon pare, formira leguru koja nepovratno menja sastav termopara. Dilatometrijska ispitivanja su vršena u *Institutu tehničkih nauka Srpske Akademije Nauka i Umetnosti (SANU)* u Beogradu.

6.9 METODA VRUĆE TAČKE

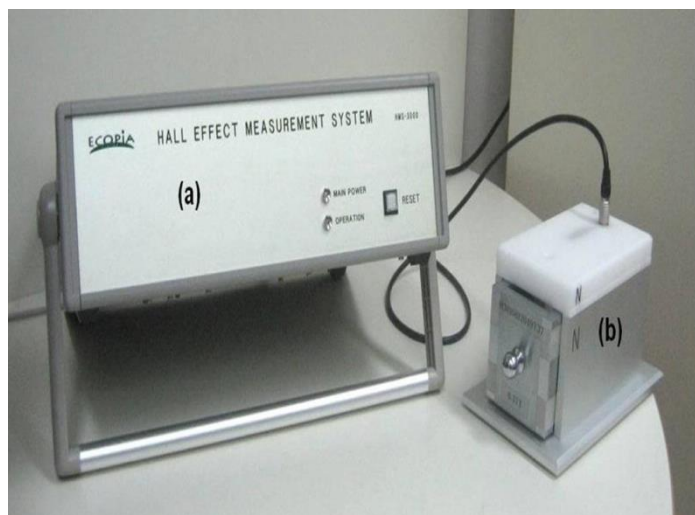
Metoda vruće tačke služi za određivanje tipa većinskih nosilaca, merenjem polariteta otklona galvanometra između vrućeg i hladnog kraja uzorka, imajući u vidu da se većinski nosioci usled termalne difuzije uvek nagomilavaju na hladnom kraju uzorka. Merenja su urađena u *Srpskoj Akademiji Nauka i Umetnosti (SANU)* u Beogradu.



Slika 14. Određivanje tipa većinskih nosilaca naelektrisanja metodom vruće tačke

6.10 MERENJA ELEKTRIČNIH SVOJSTAVA HOLOVOM I VAN DER PAUVOM METODOM

Merenja zasnovana na Holovom efektu izvršena su na uređaju Ecopia, HMS-3000. Sistem za merenje Holovog efekta (*Hall Effect Measurement System*) HMS-3000, firme *Ecopia*, je projektovan za merenje koncentracije nosilaca, pokretljivosti, specifične otpornosti i Holovog koeficijenta, i to sa ciljem da omogući lakše i jednostavnije posmatranje električnih karakteristika poluprovodničkih uzoraka. Ecopia HMS-3000 komplet (slika 15) se sastoji od podesivog izvora konstantne struje, softverskog delo sistema, sistema za merenje na niskim temperaturama i izvorom gustine magnetnog fluksa u obliku permanentnog magneta (magnetni set). Sistem za merenje na različitim temperaturama i izvor gustine magnetnog fluksa u obliku permanentnog magneta (slika 15 b) fizički predstavljaju jednu celinu, koja ima, uz navedene uloge, još i zadatak ulaznog dela celog sistema (glavna uloga).



Slika 15. Ecopia HMS-3000 komplet

Važna osobina navedenog sistema za merenje je ta, što se različiti podaci mogu odjednom automatski proračunati i prikazati (grafički i tabelarno), nakon izvršenog merenja na pojedinom uzorku materijala. Podaci koje dobijamo nakon merenja su: površinska koncentracija nosilaca, pokretljivost, specifična otpornost, provodnost, Holov koeficijent, magnetna otpornost (pojava promene otpornosti kada se uzorak izloži magnetnom polju), alpha (horizontalni/vertikalni odnos otpornosti) itd. , kao i grafički prikaz zavisnosti napona i otpornosti od struje (U-I, R-I grafici).

Pre početka merenja potrebno je pripremiti uzorke i povezati ih sa PCB držačima. Uzorci na kojima su vršena merenja posedovali su uniformnu (ujednačenu) debljinu i na sebi nisu imali nikakve neravnine. Za merenje otpornosti, naponske i strujne vođice (kontakti) su bile prikačene na 4 fiksirana kontaktna terminala smeštena na samim ivicama (krajevima) uzorka. Merenja su izvršena na sobnoj temperaturi (25°C) i na 77K pri jačini magnetnog polja od 0.37 T i pri različitim intezitetima struje. Za ispitivanja izvršena na sobnoj temperaturi korišćeni su Šotkijevi kontakti, a za ispitivanja na temperaturi od 77K (-196,15°C), što je temperatura tečnog azota (*Liquid Nitrogen*), koji se upravo koristi za hlađenje, korišćen je srebrni lem. Ispitivani uzorci su cepani i sečeni iz različitih delova ingota. Eksperimentalno dobijeni rezultati za sečene i cepane uzorke su međusobno upoređivani. Takođe je praćena i promena transportnih i električnih parametara sa povećanjem inteziteta struje.

6.11 METODA MERENJA ZEBEKOVOG KOEFICIJENTA, ELEKTRIČNE I TOPLLOTNE PROVODNOSTI

Z merač baziran na razlici temperatura (*Lagrange ΔT method*) uspešno je razvijen u Jožef Stefan Institutu u Ljubljani (Bernik i Pribošek, 2013) za potpuno automatizovanu termoelektričnu karakterizaciju uzoraka do temperature od oko 500°C. Uređaj je omogućio da se istovremenim merenjem Zebekovog koeficijenta (S), električne otpornosti (ρ) i toplotne provodljivosti (k) iterativnom metodom odredi faktor kvaliteta Z (*figure of merit*), na osnovu izraza: $Z = S^2/(\rho k)$. Merenje je vršeno u visokom vakuumu od 10^{-2} do 10^{-3} Pa. Za merenje je bilo potrebno imati uzorak oblika valjka prečnika od 8 do 11 mm i visine barem 9.5 mm. Gornja i donja stranica uzorka bile su plan paralelne kako bi kontakt uzorka na vrućoj i hladnoj strani sistema bio što bolji.

Posle postavljanja uzorka u sistem za merenje, koji je prikazan na slici 16, uređaj automatski kreće da radi.



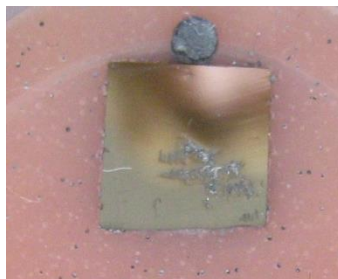
Slika 16. Izgled Z merača; umetnuta slika u gornjem desnom uglu prikazuje topli i hladni blok sa uzorkom smeštenim između (Bernik i Pribošek, 2013)

Ceo proces merenja uzorka trajao je otprilike oko 15 sati (od momenta kada se uzorak stavio u Z merač pa do kraja merenja).

7 REZULTATI MERENJA I DISKUSIJA ZA PRVU SERIJU EKSPERIMENATA

7.1 REZULTATI OPTIČKE MIKROSKOPIJE (LOM)

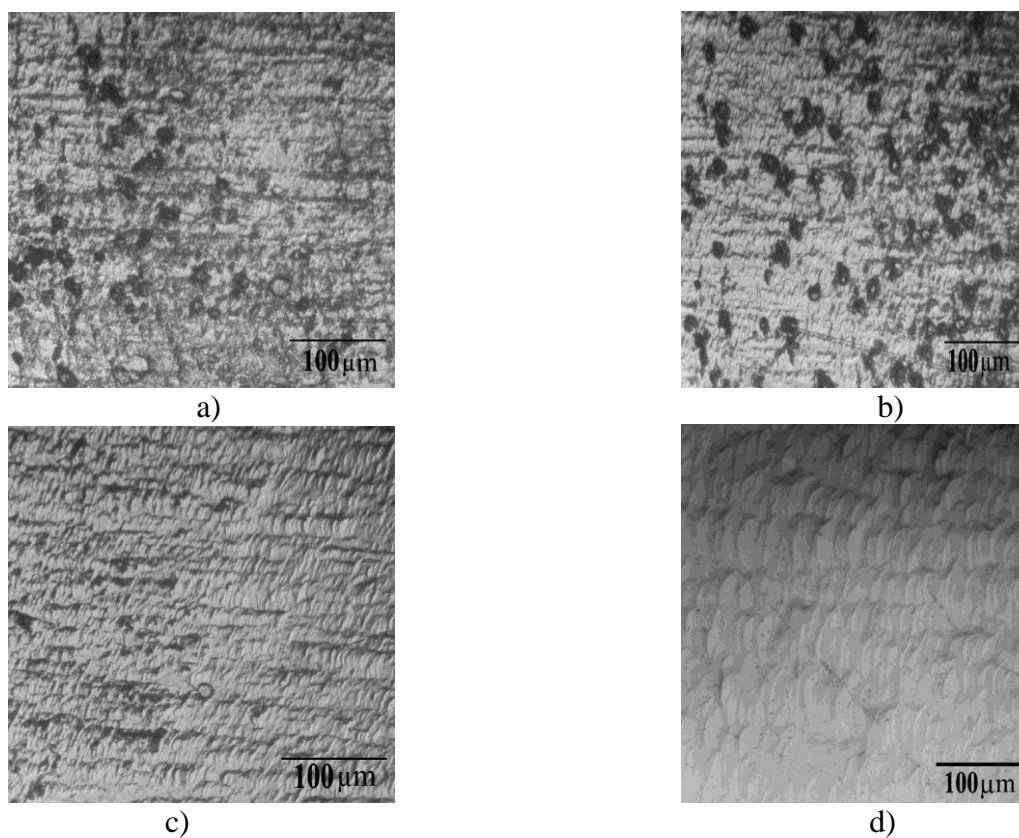
Na slici 17 prikazan je uzdužni presek ispitivanog uzorka. Uzorak je nagrizan rastvorom sastava $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 1:1$.



Slika 17. Uzdužni presek ispitivanog uzorka $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$

Tokom brušenja i poliranja uzorak se lomio zbog krтости.

Na slici 18 prikazana je mikrostruktura uzorka. Slike od a) do d) predstavljaju mikrostrukturu istog uzorka na različitim mestima.

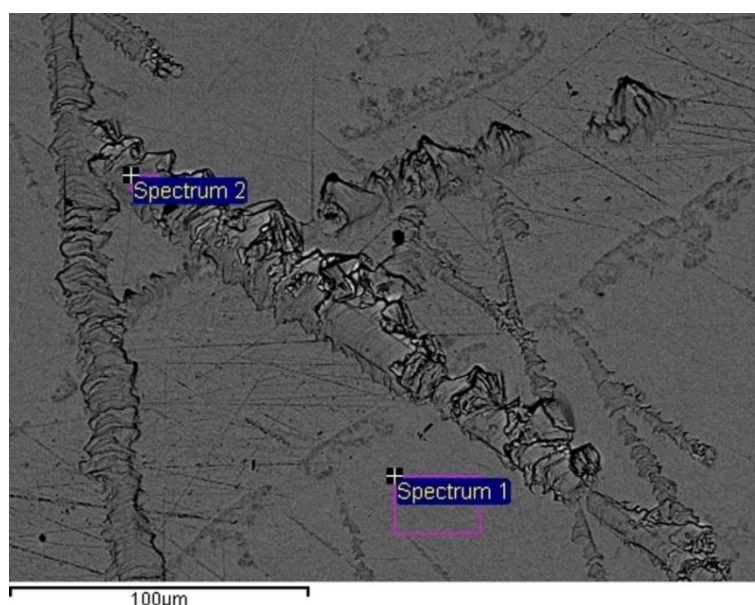


Slika 18. Mikrostruktura uzorka $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$

Iz mikrostrukture se vidi poroznost uzorka i da je uzorak jednofazni. Na slici b) poroznost je dosta veća nego na drugim mestima ali se vidi da je uzorak jednofazan.

7.2 REZULTATI SKENIRAJUĆE ELEKTRONSKE MIKROSKOPIJE SA ENERGETSKO-DISPERZIONOM SPEKTROSKOPIJOM X - ZRAKA (SEM-EDS)

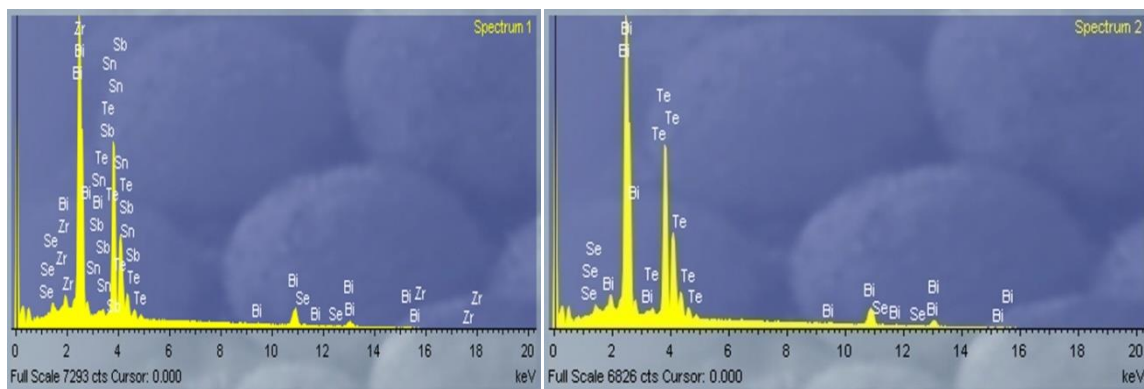
SEM snimak sa označenim tačkama (Spectrum 1 i Spektrum 2) EDS hemijske analize prikazan je na slici 19. Rezultati eksperimentalno određenog hemijskog sastava kristala prikazani su u tabeli 2.



Slika 19. SEM snimak (sa ispitivanim tačkama) uzdužnog dela kristala $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$

Na slici 19 se vide pukotine koje su se pojavile u kristalu. Da bi se izbegle pojave pukotina u kristalu neophodni su posebni uslovi za rast. Neophodan je niski temperaturni gradijent rastopa i kristala da bi se postigla manja gustina dislokacija ili smanjilo naprezanje u kristalu. Važna je i uloga mešanja u toku rasta kristala.

Koncentracije elemenata u proučavanim tačkama su funkcije površina na EDS dijagramu (Slika 20).



a)

b)

Slika 20. EDS snimak Spektra 1 i Spektra 2

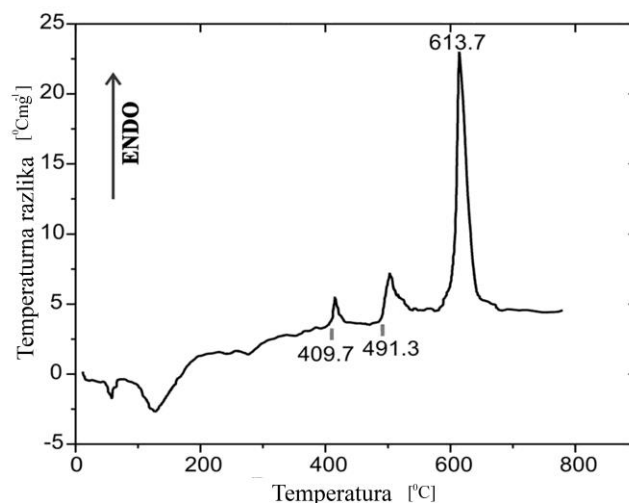
Tabela 2. Rezultati SEM/EDS analize ispitivanog kristala $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$

Uzorak \ Spektar	$\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$		
	Bi at. %	Te at. %	Se at. %
Spektar 1	41.31	56.35	2.34
Spektar 2	41.10	56.90	2.00

Dobijeni hemijski sastav u ispitivanim tačkama su slični, što ukazuje da kristal ima ujednačen hemijski sastav.

7.3 REZULTATI DIFERENCIJALNE TERMIJSKE ANALIZE

Na slici 21 prikazana je DTA kriva uzorka $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$. Dobijena likvidus temperatura na slici 21 je blizu temperature topljenja Bi_2Te_3 jedinjenja, ali je malo povećana, što može biti zbog prisustva selena. Dobijeni DTA rezultati podrazumevaju da je testirani material stabilan do oko 400°C . Prva endotermna reakcija na 409.7°C odgovara formiranju γ faze ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$) koja se potvrđuje u studijama koje su izveli Sokolov i saradnici (Sokolov i dr., 2007) i Lahalle (Lahalle i dr., 1996).

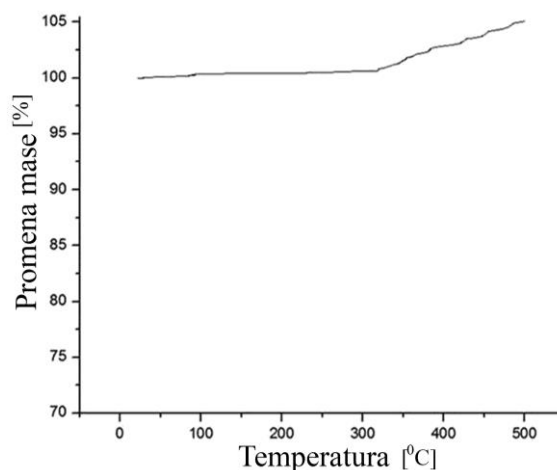


Slika 21. DTA kriva uzorka $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$

Druga reakcija dobijena na temperaturi od 491.3°C ne odgovara nijednoj faznoj transformaciji koja može biti povezana sa binarnim faznim dijagramom Bi - Te ili sa faznim transformacijama na binarnom dijagramu Bi - Se. Pretpostavlja se da se druga dobijena temperatura na DTA krivoj odnosi na reakciju dve faze: čvrstog rastvora na bazi Bi_2Te_3 (β_1) i $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ (γ) (Zhang i dr., 2014).

7.4 REZULTATI TERMOGRAVIMETRIJSKE ANALIZE (TGA)

Kriva dobijena termogravimetrijskom analizom, termogravimetrijska kriva (TG), pokazuje promenu mase uzorka u zavisnosti od temperature (slika 22).



Slika 22. TG kriva uzorka $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$

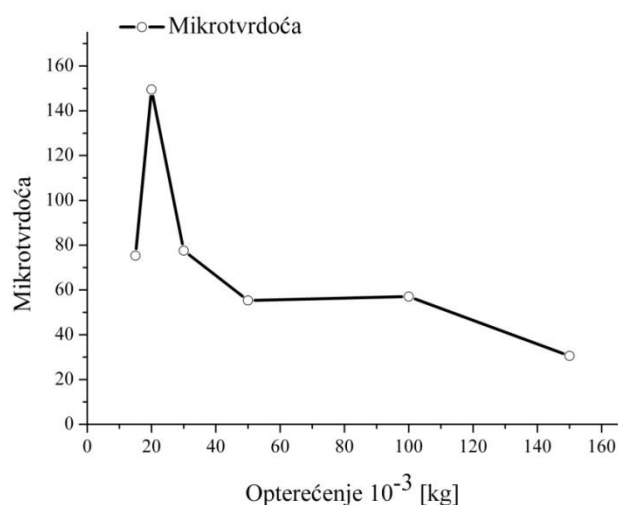
Jedinjenje je stabilno do 350°C. Sa povećanjem temperature povećava se masa uzorka, što može da bude posledica reakcije sa azotom. Ovo je potvrđeno u studiji koju su izveli Dheepa i saradnici (Dheepa i dr., 2004). Haneman je primetio da je apsorpcija gasova (O_2 , N_2 , CO_2) na dobijenim uzorcima bizmut telurida mala (Golcman i dr., 1972; Haneman D., 1960).

7.5 REZULTATI MERENJA MIKROTVRDOĆE

Rezultati merenja mikrotvrdoće uzorka $Bi_2(Te_{2.88}Se_{0.12})$ dati su u tabeli 3. Iz tabele se vidi da sa povećanjem opterećenja dolazi do promene mikrotvrdoće zbog mogućih prisutnih strukturnih defekata u uzorku. Mikrotvrdoća i gustina dislokacija u slučaju poluprovodničkih kristala su međusobno povezani.

Tabela 3. Mikrotvrdoća uzorka $Bi_2(Te_{2.88}Se_{0.12})$

Opterećenje $\cdot 10^{-3} \text{kg}$	Vikersova mikrotvrdoća					Srednja vrednost mikrotvrdoće
15	75.32	273.7	311.41	194.09	80.51	187
20	149.48	107.35	119.16	80.82	119.16	115.19
30	77.58	99.65	83.36	85.44	52.84	79.77
50	55.28	81.6	68.25	52.03	70.64	65.56
100	57	57	47	43		51
150	30.53	39.91	46.31	39.31		39.02



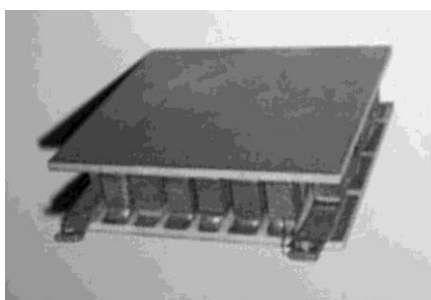
Slika 23. Promena mikrotvrdoće monokristala $Bi_2(Te_{2.88}Se_{0.12})$ sa opterećenjem

Slika 23 prikazuje promenu mikrotvrdoće sa opterećenjem za bizmut telurid dopiran selenom. Sa slike se vidi da se mikrotvrdoća smanjuje sa opterećenjem. Prema literaturnim podacima ne dopirani monokristali bizmut telurida imaju tvrdoću po Knopu koja iznosi 155 Nmm^{-2} (Berger L., 1997). Obzirom da su korišćene različite metode merenja mikrotvrdoće, uporedna analiza dobijenih rezultata i dostupnih podataka u literaturi nije bila moguća.

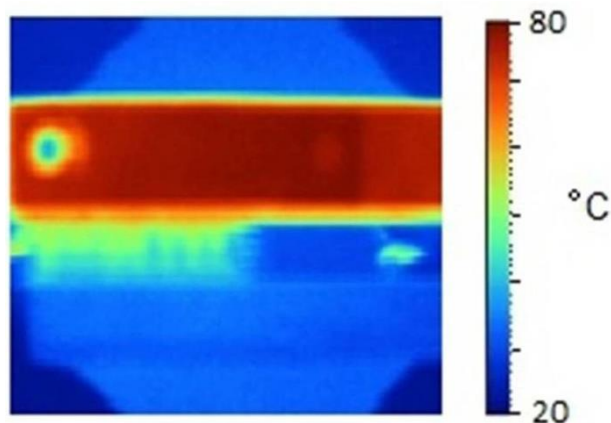
7.6 REZULTATI TERMOVIZIJE

Da bi se testirala efikasnost modula sastavljenog od 27 termoelektričnih elemenata p i 27 termoelektričnih elemenata n tipa sa osnovom bizmut telurida dimenzija $3 \times 3 \times 5$ izvršena su termovizijska ispitivanja. Termoelektrični materijal p tipa $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.50})(\text{Te}_{2.98}\text{Se}_{0.02})$ dopiran cirkonijumom i termoelektrični materijal $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$ n tipa korišćenisu za termoelektrični

modul.



Slika 24. Termoelektrični modul



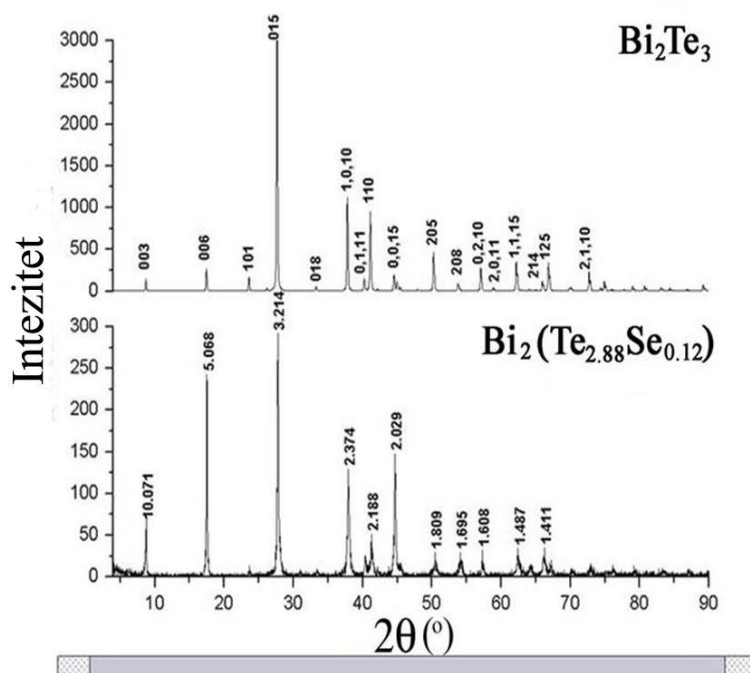
Slika 25. Termovizijski snimak termoelektričnog modula

Na slici 25 prikazan je termovizijski snimak termoelektričnog modula. Jedna strana modula zagrevala se do 80°C a zatim se prirodno hladila. Druga strana modula pasivno se hladila do 22°C .

7.7 REZULTATI RENDGENOSTRUKTURNE ANALIZE UZORKA

$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$

Konstante rešetke sprašenog uzorka $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$ određene su rendgenostrukturnom (XRD) analizom. Na slici 26 je dat prikaz XRD dijagrama Bi_2Te_3 izračunat pomoću strukturnih podataka datih u radu (Atuchin i dr., 2012) i spektra difrakcije (difraktograma) uzorka $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$. Difrakcioni podaci su dati u tabeli 4.



Slika 26. XRD dijagram Bi_2Te_3 (gore) izračunat pomoću strukturnih podataka datih u radu (Atuchin i dr., 2012), i izmeren difraktogram prašenog uzorka $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$ (dole)

Difraktogram prašenog uzorka $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$ pokazuje prisustvo samo jedne kristalne faze relativno visokog stepena kristaliteta. Sve refleksije na dijagramu su simetrične i mogu se indicirati na heksagonalnu jediničnu ćeliju Bi_2Te_3 tipa strukture. Parametri jedinične ćelije $a = 4.368(2)$, $c = 30.418(11)$ Å, $V = 502.5(4)$ Å³ veoma su slični parametrima tipske strukture Bi_2Te_3 (Atuchin i dr., 2012), ($a = 4.3896(2)$, $c = 30.5019(10)$ Å, $V = 508.99$ Å³) što pokazuje da je mali deo telura zamenjen selenom. Ugrađivanje manjeg atoma selena dovodi do kontrakcije rešetke i zato su sve difrakcione linije lagano izmknute ka većim 2θ uglovima u odnosu na difrakcione linije Bi_2Te_3 (slika 26). Difrakcioni pikovi baznih refleksija (posebno 003, 006 i 0,0,15) su mnogo intenzivniji nego izračunati ukazujući na postojanje izražene preferentne orijentacije što se može objasniti njihovom slojevitom strukturom i savršenom cepljivosti po bazi (slika 26).

Tabela 4. Podaci dobijeni rendgenostrukturnom analizom uzorka $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$ (θ - ugao difrakcije, d - međuravansko rastojanje, I/I_{max} - relativni intenzitet, hkl - Miller-ovi indeksi)

	d (Å)	2θ (°)	I/I_{max} (%)	hkl
1	14.187	6.23	4	/
2	10.063	8.78	25	003
3	5.055	17.53	87	006
4	4.450	19.94	4	/
5	4.126	21.52	4	/
6	3.759	23.65	4	101
7	3.208	27.79	100	015
8	2.883	30.99	4	107
9	2.6755	33.47	4	018
10	2.3708	37.92	43	1,0,10
11	2.2311	40.40	7	0,1,11
12	2.1843	41.30	11	110
13	2.0268	44.68	48	0,0,15
14	1.9901	45.55	4	1,0,13
15	1.8065	50.48	7	205
16	1.6927	54.14	6	208
17	1.6079	57.25	7	0,2,10
18	1.4866	62.42	9	1,1,15
19	1.4482	64.27	4	0,0,21
20	1.4137	66.04	7	0,1,20
21	1.3911	67.25	5	1,2,5
22	1.3392	70.23	4	1,2,8
23	1.2960	72.94	4	2,1,10
24	1.2503	76.07	4	0,3,3
25	1.2068	79.33	4	1,1,21
26	1.1567	83.51	4	1,0,25
27	1.1279	86.15	4	0,3,12
28	1.1185	87.05	4	0,1,26

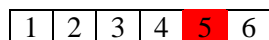
Razlike u broju u izračunatim vrednostima međupljosnih rastojanja d_{hkl} na dijagramu i u tabeli potiču od različitih algoritama za pronalaženje difrakcionih maksimuma, koji su ugrađeni u korišćene programe.

7.8 REZULTATI HOLOVE I VAN DER PAUVE METODE

7.8.1 Rezultati merenja sa Šotkijevom diodom na sobnoj temperaturi (25°C) pri magnetnoj indukciji stalnog magneta $B=0.370$ T

Uzorci koji su se ispitivali Holovom i Van der Pauvom metodom sečeni su iz različitih delova ingota normalno na pravac kristalizacije (\perp). U narednom tekstu ovi uzorci biće označeni kao 1/5 (\perp) i 2/2 (\perp).

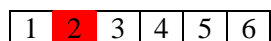
7.8.1.1 Uzorak 1/5 (\perp) kružnog poprečnog preseka debljine 2.05 mm



Slika 27. Šematski prikaz mesta sa koga je sečen uzorak 1/5 (\perp) iz ingota

Tabela 5. Rezultati Holove i Van der Pauve metode uzorka 1/5 (\perp)

Jačina struje I [mA]	Specifična provodnost σ [$1/\Omega\text{cm}$]	Specifična otpornost ρ [Ωcm]	Zapreminska koncentracija nosilaca n_b [cm^3]	Površinska koncentracija nosilaca n_s [cm^2]	Pokretljivost μ [cm^2/Vs]	Srednji (prosečni) Holov koeficijent R_H [cm^3/C]	A-C poprečni Holov koeficijent R_{H1} [cm^3/C]	B-D poprečni Holov koeficijent R_{H2} [cm^3/C]	Magnetna otpornost ΔR [Ω]	Vertikalno/Horizontalni odnos otpornosti α
0.1	$1.084 \cdot 10^2$	$9.227 \cdot 10^{-3}$	$-1.010 \cdot 10^{18}$	$-2.070 \cdot 10^{17}$	$6.698 \cdot 10^2$	$-6.180 \cdot 10^0$	$-6.380 \cdot 10^0$	$-5.981 \cdot 10^0$	$1.567 \cdot 10^{-2}$	$9.201 \cdot 10^{-1}$
0.5	$3.960 \cdot 10^2$	$2.525 \cdot 10^{-3}$	$8.546 \cdot 10^{18}$	$1.752 \cdot 10^{18}$	$2.892 \cdot 10^2$	$7.304 \cdot 10^{-1}$	$8.362 \cdot 10^{-1}$	$6.246 \cdot 10^{-1}$	$1.628 \cdot 10^{-3}$	$5.586 \cdot 10^{-1}$
1	$3.098 \cdot 10^2$	$3.228 \cdot 10^{-3}$	$-7.684 \cdot 10^{18}$	$-1.576 \cdot 10^{18}$	$2.517 \cdot 10^2$	$-8.124 \cdot 10^{-1}$	$-3.488 \cdot 10^{-1}$	$-1.276 \cdot 10^0$	$1.997 \cdot 10^{-3}$	$6.310 \cdot 10^{-1}$
5	$4.927 \cdot 10^2$	$2.030 \cdot 10^{-3}$	$-2.268 \cdot 10^{19}$	$-4.650 \cdot 10^{18}$	$1.356 \cdot 10^2$	$-2.752 \cdot 10^{-1}$	$-1.157 \cdot 10^{-1}$	$-4.347 \cdot 10^{-1}$	$2.013 \cdot 10^{-3}$	$4.778 \cdot 10^{-1}$

7.8.1.2 Uzorak 2/2 (\perp) kružnog poprečnog preseka debljine 1.9 mmSlika 28. Šematski prikaz mesta sa koga je sečen uzorak 2/2 (\perp) iz ingotaTabela 6. Rezultati Holove i Van der Pauve metode uzorka 2/2 (\perp)

Jačina struje I [mA]	Specifična provodnost σ [$1/\Omega\text{cm}$]	Specifična otpornost ρ [Ωcm]	Zapreminska koncentracija nosilaca n_b [$1/\text{cm}^3$]	Površinska koncentracija nosilaca n_s [$1/\text{cm}^2$]	Pokretljivost μ [cm^2/Vs]	Srednji (prosečni) Holov koeficijent R_H [cm^3/C]	A-C poprečni Holov koeficijent R_{H1} [cm^3/C]	B-D poprečni Holov koeficijent R_{H2} [cm^3/C]	Magnetna otpornost ΔR [Ω]	Vertikalno/Horizontalni odnos otpornosti α
0.1	$1.357 \cdot 10^2$	$7.371 \cdot 10^{-3}$	$7.828 \cdot 10^{17}$	$1.487 \cdot 10^{17}$	$1.082 \cdot 10^3$	$7.974 \cdot 10^0$	$2.671 \cdot 10^1$	$-1.076 \cdot 10^1$	$2.024 \cdot 10^{-2}$	$6.991 \cdot 10^{-1}$
0.5	$2.824 \cdot 10^2$	$3.541 \cdot 10^{-3}$	$-2.525 \cdot 10^{18}$	$-4.797 \cdot 10^{17}$	$6.982 \cdot 10^2$	$-2.472 \cdot 10^0$	$-1.788 \cdot 10^0$	$-3.157 \cdot 10^0$	$2.215 \cdot 10^{-3}$	$1.537 \cdot 10^{-1}$
1	$3.405 \cdot 10^2$	$2.937 \cdot 10^{-3}$	$-3.659 \cdot 10^{19}$	$-6.951 \cdot 10^{18}$	$5.810 \cdot 10^1$	$-1.706 \cdot 10^{-1}$	$1.406 \cdot 10^{-1}$	$-4.818 \cdot 10^{-1}$	$1.904 \cdot 10^{-3}$	$5.513 \cdot 10^{-2}$
5	$3.766 \cdot 10^2$	$2.655 \cdot 10^{-3}$	$-1.050 \cdot 10^{19}$	$-1.996 \cdot 10^{18}$	$2.238 \cdot 10^2$	$-5.943 \cdot 10^{-1}$	$-6.587 \cdot 10^{-1}$	$-5.299 \cdot 10^{-1}$	$2.020 \cdot 10^{-3}$	$4.451 \cdot 10^{-2}$

Svi izračunati podaci iz rezultata merenja transportnih veličina za uzorke 1/5 (\perp) i 2/2 (\perp) sa Šotkijevom diodom na sobnoj temperaturi (25°C) pri magnetnoj indukciji stalnog magneta $B=0.370\text{ T}$ dati su u tabelama 5 i 6. Merenja su izvršena pri jačinama struje od: 0.1; 0.5; 1; i 5 mA. Primećuje se da se specifična otpornost smanjuje sa povećanjem jačine struje, a da se električna provodnost povećava. Koncentracija nosioca naelektrisanja se povećava sa povećanjem jačine struje za oba uzorka i kreće se u opsegu od 10^{17} do 10^{19} cm^{-3} . Faktor snage je povezan sa koncentracijom nosioca naelektrisanja i maksimiziran je za $n_b \sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ u poluprovodnicima (Snider; Toberer, 2008). Vrednosti Holovog koeficijenta su negativne izuzev za uzorak 1/5 (\perp) pri jačini struje od 0.5 mA i za uzorak 2/2 (\perp) pri jačini struje od 0.1 mA. Ovo ukazuje da su uzorci n tipa i da su većinski nosioci naelektrisanja elektroni. Da su uzorci n tipa potvrđeno je i metodom vruće tačke. Pokretljivost većinskih nosioca naelektrisanja se smanjuje sa povećanjem jačine struje što ukazuje da se povećava temperatura uzoraka koja utiče na pokretljivost. Za uzorak 1/5 (\perp) vrednost μ je manja od vrednosti pokretljivosti bizmut telurida n tipa koja iznosi $510\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Gol'cman i dr., 1972).



Slika 29. Pripremljeni uzorci 1/5 (\perp) i 2/2 (\perp) za Holova merenja



Slika 30. Prikaz sečenih uzoraka kružnog poprečnog preseka 1/5 (\perp) i 2/2 (\perp) iz ingota

8 REZULTATI MERENJA I DISKUSIJA ZA ZAVRŠNU SERIJU EKSPERIMENATA

8.1 UZORAK $Bi_{10.17}Sb_{30.72}Zr_{0.35}Te_{58.28}Se_{0.48}$

8.1.1 Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske disperzionom spektroskopijom X - zraka (SEM-EDS)

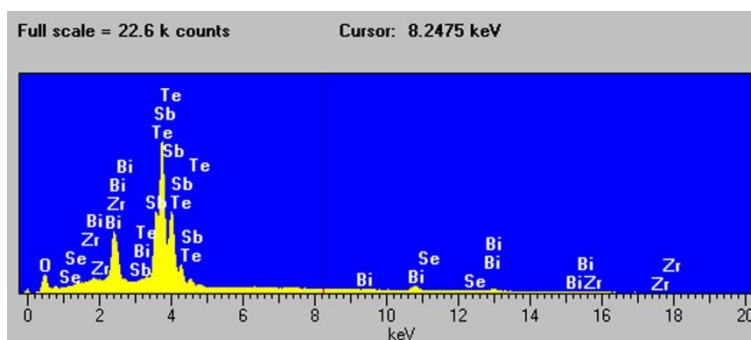
Uzorci koji su se ispitivali SEM - EDS metodom cepani su paralelno u odnosu na pravac kristalizacije (II) iz različitih delova ingota. U narednom tekstu ovi uzorci biće označeni kao 8/5 (II) i 8/8 (II).



Slika 31. Šematski prikaz mesta sa koga su cepani uzorci 8/5 (II) i 8/8 (II) iz ingota

Tabela 7. Rezultati EDS analize uzorka 8/5 (II)

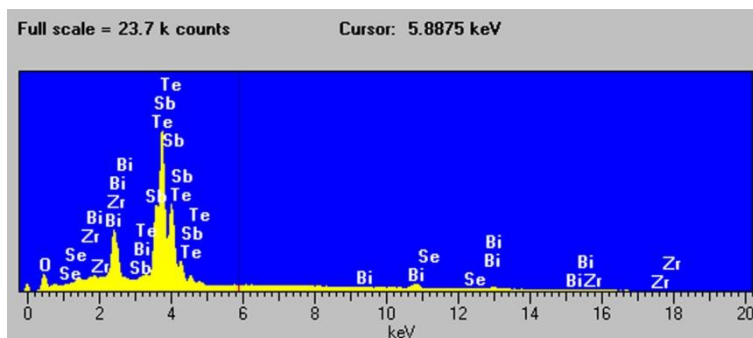
element	atomski %							srednja vrednost
Bi	12.04	11.77	11.84	12.07	11.62	11.86	11.72	11.84571
Te	63.41	63.07	62.91	62.42	62.95	63.45	63.53	63.10571
Se	0.04	0.2	0.15	0.44	0.39	/	0.2	0.236667
Sb	24	24.56	24.51	24.39	24.54	24.27	24.06	24.33286
Zr	0.52	0.39	0.59	0.68	0.49	0.49	0.49	0.521429



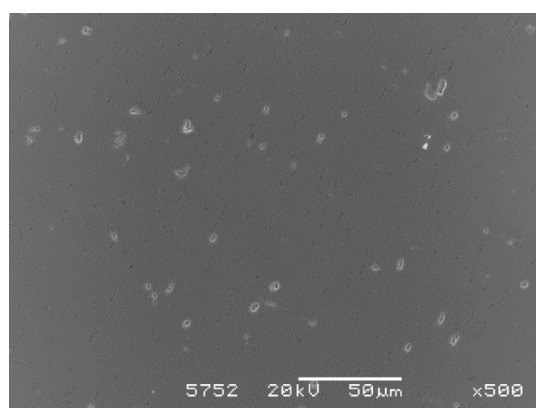
Slika 32. EDS snimak uzorka 8/5 (II)

Tabela 8. Rezultati EDS analize uzorka 8/8 (II)

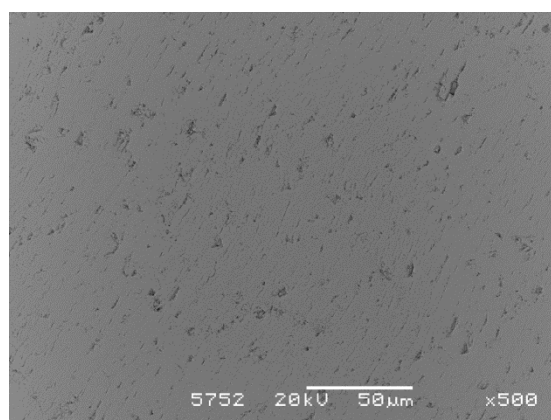
element	atomski %							srednja vrednost
Bi	11.22	11.33	11.23	11.43	11.42	11.24	12.43	11.47143
Te	62.97	63.18	63.42	63.37	63.23	62.34	62.56	63.01
Se	0.25	0.35	0.15	0.26	0.23	0.33	0.25	0.26
Sb	24.93	24.65	24.64	24.61	24.63	25.53	24.28	24.75286
Zr	0.63	0.49	0.55	0.34	0.48	0.56	0.48	0.504286



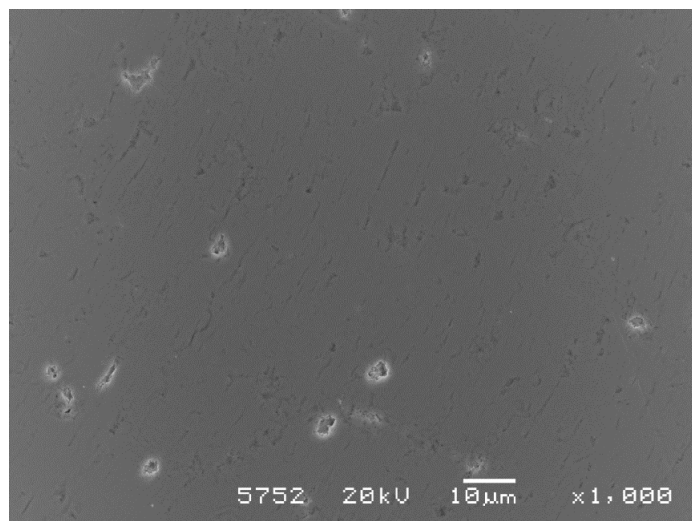
Slika 33. EDS snimak uzorka 8/8 (II)



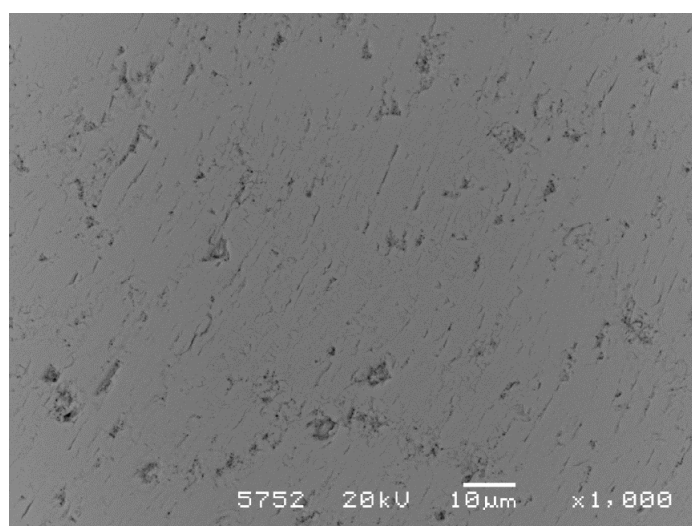
Slika 34. SEI snimak mikrostrukture uzorka na osnovu sekundarnih elektrona (secondary electron image SEI)



Slika 35. BEI snimak mikrostrukture uzorka na osnovu odbijenih elektrona (backscattered electron images BEI)



Slika 36. SEI snimak mikrostrukture uzorka na osnovu sekundarnih elektrona (secondary electron image SEI)

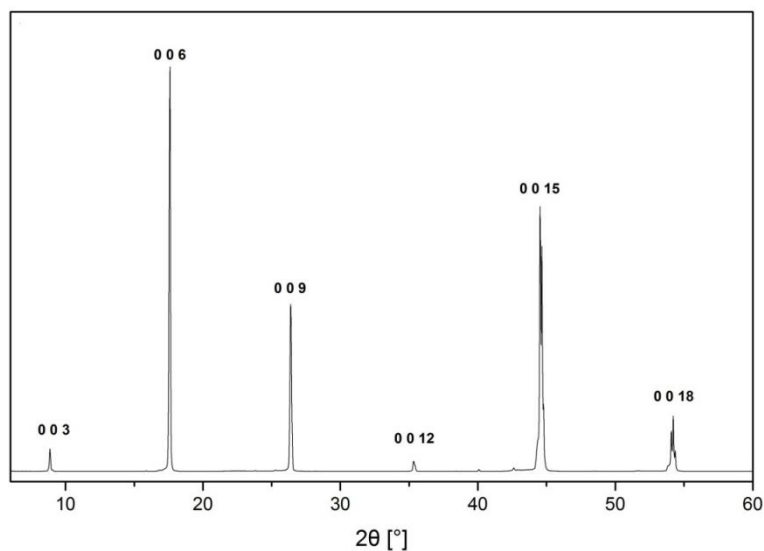


Slika 37. BEI snimak mikrostrukture uzorka na osnovu odbijenih elektrona (backscattered electron images BEI)

Na slikama 34 i 36 prikazana je mikrostruktura uzorka na osnovu sekundarnih elektrona (secondary electron image SEI), tako da se bolje vide pore. Slike 35 i 37 su BEI snimci na osnovu odbijenih elektrona (backscattered electron images BEI), tako da nose informaciju o hemijskom sastavu (faze sa većim prosečnim atomskim brojem Z odbijaju više elektrone, zato su svetlije, a faze sa manjim prosečnim atomskim brojem Z manje odbijaju elektrone, tako da su na slici tamnije). Iz mikrostrukture lepo se vidi porozitet uzorka i da je uzorak jednofazni (tamnija područja na slici BEI su pore).

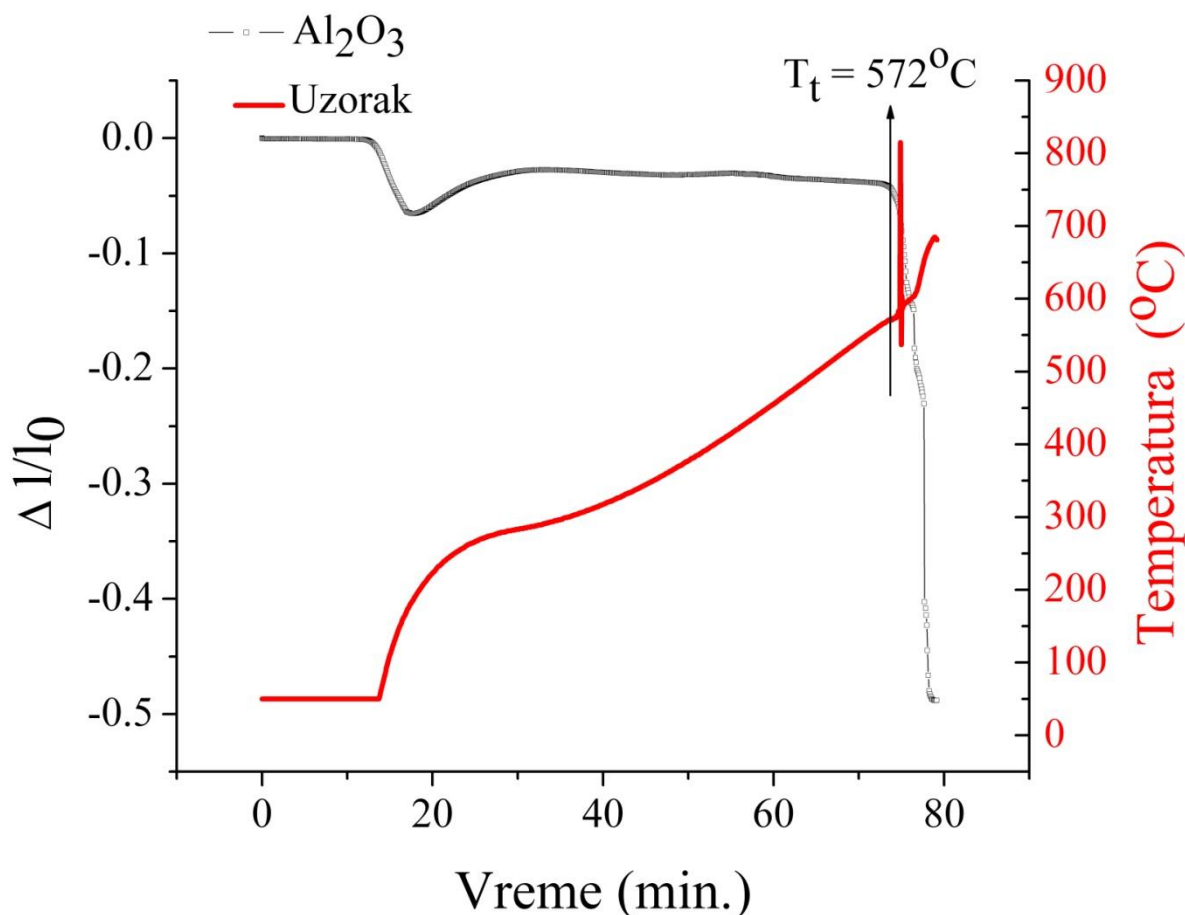
8.1.2 Rezultati rendgenostrukturne analize

Difraktogram uzorka $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$ prikazan je na slici 38. Na difraktogramu su date samo Bragove refleksije. Koristeći vrednosti dobijene za parameter rešetke Bi_2Te_3 jedinjenja i ASTM tablica izračunato je da su ravni Bragovih refleksija određene Milerovim indeksima (003) (006) (009) (0012) (0015) i (0018). Uzorak za ispitivanje (monokristalna pločica) je cepan iz ingota i određena mu je samo orijentacija. Bragova difrakcija potvrdila je da je orijentacija (00l).



Slika 38. Difraktogram uzorka $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$

8.1.3 Rezultati dilatometrijske analize



Slika 39. Dilatometrijska kriva

Dobijena temperatura (572°C) na slici 39 je blizu temperature topljenja Bi_2Te_3 jedinjenja, ali je blago smanjena. Uzrok tome može biti prisustvo Se, Sb i Zr. Takođe, visoka tačka topljenja samog Zr bila je intrigantna jer bi se on mogao naći u obliku, inkluzija, uključaka u fazi telurida. Energetska disperzna spektrometrija, međutim pokazala je da je Zr kao metal u nultom valentnom stanju i ugrađen u formiranu rešetku telurida. Utvrđena tačka topljenja je pomogla u određivanju temperature sinteze uzoraka.

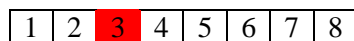
8.1.4 Rezultati Holove i Van der Pauve metode

8.1.4.1 Rezultati merenja sa Šotkijevom diodom na sobnoj temperaturi (25°C) i pri magnetnoj indukciji stalnog magneta $B=0.370\text{ T}$

Uzorci koji su se ispitivali Holovom i Van der Pauvom metodom sečeni su iz različitih delova ingota normalno na pravac kristalizacije (\perp) i cepani paralelno sa pravcem kristalizacije (\parallel). U narednom tekstu ovi uzorci biće označeni kao 8/3 (\perp); 8/4 (\perp); 8/5 (\parallel); 8/6 (\perp) i 8/8 (\parallel).

Napomena: Uzorci 8/5 (\parallel) i 8/8 (\parallel) su takođe korišćeni i za SEM - EDS analizu

8.1.4.1.1 Uzorak 8/3 (\perp) kružnog poprečnog preseka debljine 2.150 mm



Slika 40. Šematski prikaz mesta sa koga je sečen uzorak 8/3 (\perp) iz ingota

Tabela 9. Rezultati Holove i Van der Pauve metode uzorka 8/3 (\perp)

Jačina struje I [mA]	Specifična provodnost σ [$1/\Omega\text{cm}$]	Specifična otpornost ρ [Ωcm]	Zapreminska koncentracija nosilaca n_b [cm^3]	Površinska koncentracija nosilaca n_s [cm^2]	Pokretljivost μ [cm^2/Vs]	Srednji (prosečni) Holov koeficijent R_H [cm^3/C]	A-C poprečni Holov koeficijent R_{H1} [cm^3/C]	B-D poprečni Holov koeficijent R_{H2} [cm^3/C]	Magnetna otpornost ΔR [Ω]	Vertikalno/Horizontalni odnos otpornosti α
0.1	$2.523 \cdot 10^2$	$3.963 \cdot 10^{-3}$	$1.797 \cdot 10^{18}$	$3.863 \cdot 10^{17}$	$8.766 \cdot 10^2$	$3.474 \cdot 10^0$	$1.075 \cdot 10^1$	$-3.802 \cdot 10^0$	$1.805 \cdot 10^{-2}$	$3.022 \cdot 10^{-1}$
0.5	$9.154 \cdot 10^2$	$1.092 \cdot 10^{-3}$	$1.669 \cdot 10^{19}$	$3.588 \cdot 10^{18}$	$3.424 \cdot 10^2$	$3.741 \cdot 10^{-1}$	$5.086 \cdot 10^0$	$-4.337 \cdot 10^0$	$1.820 \cdot 10^{-3}$	$-5.192 \cdot 10^{-1}$
1	$1.049 \cdot 10^3$	$9.534 \cdot 10^{-4}$	$1.334 \cdot 10^{20}$	$2.869 \cdot 10^{19}$	$4.906 \cdot 10^1$	$4.678 \cdot 10^{-2}$	$-1.075 \cdot 10^{-1}$	$2.011 \cdot 10^{-1}$	$6.706 \cdot 10^{-4}$	$7.689 \cdot 10^{-1}$
5	$1.463 \cdot 10^3$	$6.836 \cdot 10^{-4}$	$4.908 \cdot 10^{19}$	$1.055 \cdot 10^{19}$	$1.860 \cdot 10^2$	$1.272 \cdot 10^{-1}$	$2.208 \cdot 10^{-2}$	$2.323 \cdot 10^{-1}$	$5.175 \cdot 10^{-4}$	$4.366 \cdot 10^{-1}$

8.1.4.1.2 Uzorak 8/4 (\perp) kružnog poprečnog preseka debljine 2.2 mmSlika 41. Šematski prikaz mesta sa koga je sečen uzorak 8/4 (\perp) iz ingotaTabela 10. Rezultati Holove i Van der Pauve metode uzorka 8/4 (\perp)

Jačina struje I [mA]	Specifična provodnost σ [$1/\Omega\text{cm}$]	Specifična otpornost ρ [Ωcm]	Zapreminska koncentracija nosilaca n_b [cm^3]	Površinska koncentracija nosilaca n_s [cm^2]	Pokretljivost μ [cm^2/Vs]	Srednji (prosečni) Holov koeficijent R_H [cm^3/C]	A-C poprečni Holov koeficijent R_{H1} [cm^3/C]	B-D poprečni Holov koeficijent R_{H2} [cm^3/C]	Magnetna otpornost ΔR [Ω]	Vertikalno/Horizontalni odnos otpornosti α
0.1	$2.454 \cdot 10^2$	$4.075 \cdot 10^{-3}$	$1.889 \cdot 10^{18}$	$4.157 \cdot 10^{17}$	$8.108 \cdot 10^2$	$3.304 \cdot 10^0$	$-1.124 \cdot 10^1$	$1.785 \cdot 10^1$	$1.414 \cdot 10^{-2}$	$2.347 \cdot 10^{-1}$
0.5	$4.296 \cdot 10^2$	$2.328 \cdot 10^{-3}$	$1.034 \cdot 10^{19}$	$2.274 \cdot 10^{18}$	$2.594 \cdot 10^2$	$6.038 \cdot 10^{-1}$	$3.489 \cdot 10^{-1}$	$8.586 \cdot 10^{-1}$	$1.025 \cdot 10^{-3}$	$7.024 \cdot 10^{-1}$
1	$5.559 \cdot 10^2$	$1.799 \cdot 10^{-3}$	$8.583 \cdot 10^{18}$	$1.888 \cdot 10^{18}$	$4.043 \cdot 10^2$	$7.273 \cdot 10^{-1}$	$1.060 \cdot 10^0$	$3.950 \cdot 10^{-1}$	$7.593 \cdot 10^{-4}$	$1.181 \cdot 10^{-1}$
5	$2.715 \cdot 10^2$	$3.684 \cdot 10^{-3}$	$5.129 \cdot 10^{19}$	$1.128 \cdot 10^{19}$	$3.304 \cdot 10^1$	$1.217 \cdot 10^{-1}$	$1.323 \cdot 10^{-1}$	$1.111 \cdot 10^{-1}$	$4.281 \cdot 10^{-4}$	$5.206 \cdot 10^{-2}$

8.1.4.1.3 Uzorak 8/5 (||) kvadratnog poprečnog preseka debljine 1.350 mm



Slika 42. Šematski prikaz mesta sa koga je cepan uzorak 8/5 (||) iz ingota

Tabela 11. Rezultati Holove i Van der Pauve metode uzorka 8/5 (||)

Jačina struje I [mA]	Specifična provodnost σ [$1/\Omega\text{cm}$]	Specifična otpornost ρ [Ωcm]	Zapreminska koncentracija nosilaca n_b [cm^3]	Površinska koncentracija nosilaca n_s [cm^2]	Pokretljivost μ [cm^2/Vs]	Srednji (prosečni) Holov koeficijent R_H [cm^3/C]	A-C poprečni Holov koeficijent R_{H1} [cm^3/C]	B-D poprečni Holov koeficijent R_{H2} [cm^3/C]	Magnetna otpornost ΔR [Ω]	Vertikalno/Horizontalni odnos otpornosti α
0.05	$3.802 \cdot 10^2$	$2.630 \cdot 10^{-3}$	$7.851 \cdot 10^{17}$	$1.060 \cdot 10^{17}$	$3.023 \cdot 10^3$	$7.951 \cdot 10^0$	$2.369 \cdot 10^1$	$-7.790 \cdot 10^0$	$1.791 \cdot 10^{-2}$	$7.075 \cdot 10^{-1}$
0.1	$4.821 \cdot 10^2$	$2.074 \cdot 10^{-3}$	$1.385 \cdot 10^{18}$	$1.870 \cdot 10^{17}$	$2.173 \cdot 10^3$	$4.507 \cdot 10^0$	$-1.182 \cdot 10^1$	$2.083 \cdot 10^1$	$8.298 \cdot 10^{-3}$	$6.150 \cdot 10^{-2}$
0.5	$1.597 \cdot 10^3$	$6.262 \cdot 10^{-4}$	$5.784 \cdot 10^{18}$	$7.808 \cdot 10^{17}$	$1.723 \cdot 10^3$	$1.079 \cdot 10^0$	$1.820 \cdot 10^0$	$3.389 \cdot 10^{-1}$	$2.606 \cdot 10^{-3}$	$3.122 \cdot 10^{-1}$
1	$2.240 \cdot 10^3$	$4.465 \cdot 10^{-4}$	$7.978 \cdot 10^{18}$	$1.077 \cdot 10^{18}$	$1.752 \cdot 10^3$	$7.824 \cdot 10^{-1}$	$1.807 \cdot 10^{-1}$	$1.384 \cdot 10^0$	$1.058 \cdot 10^{-3}$	$-3.374 \cdot 10^{-2}$
5	$2.826 \cdot 10^3$	$3.538 \cdot 10^{-4}$	$3.795 \cdot 10^{20}$	$5.124 \cdot 10^{19}$	$4.648 \cdot 10^1$	$1.645 \cdot 10^{-2}$	$1.082 \cdot 10^{-1}$	$-7.527 \cdot 10^{-2}$	$6.476 \cdot 10^{-4}$	$7.034 \cdot 10^{-1}$

8.1.4.1.4 Uzorak 8/6 (\perp) kružnog poprečnog preseka debljine 2.250 mm

1	2	3	4	5	6	7	8
---	---	---	---	---	---	---	---

Slika 43. Šematski prikaz mesta sa koga je sečen uzorak 8/6 (\perp) iz ingotaTabela 12. Rezultati Holove i Van der Pauve metode uzorka 8/6(\perp)

Jačina struje I [mA]	Specifična provodnost σ [$1/\Omega\text{cm}$]	Specifična otpornost ρ [Ωcm]	Zapreminska koncentracija nosilaca n_b [cm^3]	Površinska koncentracija nosilaca n_s [cm^2]	Pokretljivost μ [cm^2/Vs]	Srednji (prosečni) Holov koeficijent R_H [cm^3/C]	A-C poprečni Holov koeficijent R_{H1} [cm^3/C]	B-D poprečni Holov koeficijent R_{H2} [cm^3/C]	Magnetna otpornost ΔR [Ω]	Vertikalno/Horizontalni odnos otpornosti α
0.05										
0.1	$1.048 \cdot 10^2$	$9.540 \cdot 10^{-3}$	$1.064 \cdot 10^{18}$	$2.394 \cdot 10^{17}$	$6.150 \cdot 10^2$	$5.867 \cdot 10^0$	$4.181 \cdot 10^0$	$7.553 \cdot 10^0$	$9.072 \cdot 10^{-2}$	$-4.842 \cdot 10^0$
0.5	$1.666 \cdot 10^2$	$6.002 \cdot 10^{-3}$	$2.511 \cdot 10^{18}$	$5.650 \cdot 10^{17}$	$4.142 \cdot 10^2$	$2.486 \cdot 10^0$	$4.948 \cdot 10^0$	$2.408 \cdot 10^{-2}$	$1.448 \cdot 10^{-3}$	$1.003 \cdot 10^{-1}$
1	$2.087 \cdot 10^2$	$4.791 \cdot 10^{-3}$	$7.752 \cdot 10^{18}$	$1.744 \cdot 10^{18}$	$1.681 \cdot 10^2$	$8.052 \cdot 10^{-1}$	$2.490 \cdot 10^0$	$-8.799 \cdot 10^{-1}$	$7.676 \cdot 10^{-4}$	$8.367 \cdot 10^{-2}$
5	$2.080 \cdot 10^3$	$4.809 \cdot 10^{-4}$	$4.614 \cdot 10^{21}$	$1.038 \cdot 10^{21}$	$2.813 \cdot 10^0$	$1.353 \cdot 10^{-3}$	$4.284 \cdot 10^{-2}$	$-4.014 \cdot 10^{-2}$	$3.644 \cdot 10^{-4}$	$1.980 \cdot 10^{-2}$

8.1.4.1.5 Uzorak 8/8 (\parallel) kvadratnog poprečnog preseka debljine 1.750 mm

1	2	3	4	5	6	7	8
---	---	---	---	---	---	---	---

Slika 44. Šematski prikaz mesta sa koga je cepan uzorak 8/8 (\parallel) iz ingotaTabela 13. Rezultati Holove i Van der Pauve metode uzorka 8/8 (\parallel)

Jačina struje I [mA]	Specifična provodnost σ [$1/\Omega\text{cm}$]	Specifična otpornost ρ [Ωcm]	Zapreminska koncentracija nosilaca n_b [cm^3]	Površinska koncentracija nosilaca n_s [cm^2]	Pokretljivost μ [cm^2/Vs]	Srednji (prosečni) Holov koeficijent R_H [cm^3/C]	A-C poprečni Holov koeficijent R_{H1} [cm^3/C]	B-D poprečni Holov koeficijent R_{H2} [cm^3/C]	Magnetna otpornost ΔR [Ω]	Vertikalno/Horizontalni odnos otpornosti α
0.05										
0.1	$4.974 \cdot 10^2$	$2.010 \cdot 10^{-3}$	$1.612 \cdot 10^{18}$	$2.821 \cdot 10^{17}$	$1.926 \cdot 10^3$	$3.872 \cdot 10^0$	$8.068 \cdot 10^0$	$-3.240 \cdot 10^{-1}$	$1.568 \cdot 10^{-2}$	$-1.075 \cdot 10^0$
0.5	$1.544 \cdot 10^3$	$6.477 \cdot 10^{-4}$	$5.818 \cdot 10^{18}$	$1.018 \cdot 10^{18}$	$1.657 \cdot 10^3$	$1.073 \cdot 10^0$	$8.937 \cdot 10^{-2}$	$2.057 \cdot 10^0$	$1.273 \cdot 10^{-3}$	$-2.411 \cdot 10^{-1}$
1	$1.345 \cdot 10^3$	$7.433 \cdot 10^{-4}$	$9.572 \cdot 10^{18}$	$1.675 \cdot 10^{18}$	$8.773 \cdot 10^2$	$6.521 \cdot 10^{-1}$	$8.324 \cdot 10^{-1}$	$4.718 \cdot 10^{-1}$	$1.423 \cdot 10^{-3}$	$7.646 \cdot 10^{-1}$
5	$2.615 \cdot 10^3$	$3.825 \cdot 10^{-4}$	$7.605 \cdot 10^{19}$	$1.331 \cdot 10^{19}$	$2.146 \cdot 10^2$	$8.208 \cdot 10^{-2}$	$8.064 \cdot 10^{-2}$	$8.353 \cdot 10^{-2}$	$4.902 \cdot 10^{-4}$	$9.610 \cdot 10^{-1}$

8.1.4.2 Rezultati merenja sa srebrnim lemom na temperaturi tečnog azota od 77 K pri magnetnoj indukciji stalnog magneta $B=0.370\text{ T}$

8.1.4.2.1 Uzorak 8/6 (\perp) kružnog poprečnog preseka debljine 2.250 mm

1	2	3	4	5	6	7	8
---	---	---	---	---	---	---	---

Slika 45. Šematski prikaz mesta sa koga je sečen uzorak 8/6 (\perp) iz ingota

Tabela 14. Rezultati Holove i Van der Pauve metode uzorka 8/6 (\perp)

Jačina struje I [mA]	Specifična provodnost σ [$1/\Omega\text{cm}$]	Specifična otpornost ρ [Ωcm]	Zapreminska koncentracija nosilaca n_b [cm^{-3}]	Površinska koncentracija nosilaca n_s [cm^{-2}]	Pokretljivost μ [cm^2/Vs]	Srednji (prosečni) Holov koeficijent R_H [cm^3/C]	A-C poprečni Holov koeficijent R_{H1} [cm^3/C]	B-D poprečni Holov koeficijent R_{H2} [cm^3/C]	Magnetna otpornost ΔR [Ω]	Vertikalno/Horizontalni odnos otpornosti α
0.05	$2.064 \cdot 10^1$	$4.845 \cdot 10^{-2}$	$6.554 \cdot 10^{16}$	$1.475 \cdot 10^{16}$	$1.966 \cdot 10^3$	$9.524 \cdot 10^1$	$1.240 \cdot 10^2$	$6.649 \cdot 10^1$	$1.208 \cdot 10^{-1}$	$6.822 \cdot 10^{-1}$
0.1	$1.290 \cdot 10^2$	$7.755 \cdot 10^{-3}$	$3.462 \cdot 10^{17}$	$7.789 \cdot 10^{16}$	$2.325 \cdot 10^3$	$1.803 \cdot 10^1$	$2.271 \cdot 10^1$	$1.335 \cdot 10^1$	$4.880 \cdot 10^{-2}$	$6.283 \cdot 10^{-1}$
0.5	$3.728 \cdot 10^2$	$2.683 \cdot 10^{-3}$	$1.213 \cdot 10^{18}$	$2.730 \cdot 10^{17}$	$1.918 \cdot 10^3$	$5.144 \cdot 10^0$	$7.394 \cdot 10^0$	$2.894 \cdot 10^0$	$8.335 \cdot 10^{-3}$	$-7.382 \cdot 10^0$
1	$3.757 \cdot 10^2$	$2.662 \cdot 10^{-3}$	$1.936 \cdot 10^{18}$	$4.356 \cdot 10^{17}$	$1.211 \cdot 10^3$	$3.225 \cdot 10^0$	$5.059 \cdot 10^0$	$1.390 \cdot 10^0$	$6.568 \cdot 10$	$6.568 \cdot 10^{-3}$
5	$1.741 \cdot 10^2$	$5.743 \cdot 10^{-3}$	$1.224 \cdot 10^{18}$	$2.753 \cdot 10^{17}$	$8.883 \cdot 10^2$	$5.101 \cdot 10^0$	$4.730 \cdot 10^{-1}$	$9.729 \cdot 10^0$	$9.347 \cdot 10^{-4}$	$4.897 \cdot 10^{-1}$
10	$2.796 \cdot 10^3$	$3.576 \cdot 10^{-4}$	$-1.241 \cdot 10^{20}$	$-2.793 \cdot 10^{19}$	$1.406 \cdot 10^2$	$-5.029 \cdot 10^{-2}$	$1.095 \cdot 10^{-1}$	$-2.101 \cdot 10^{-1}$	$9.368 \cdot 10^{-5}$	$-2.587 \cdot 10^0$

8.1.4.2.2 Uzorak 8/8 (II) kvadratnog poprečnog preseka debljine 1.750 mm

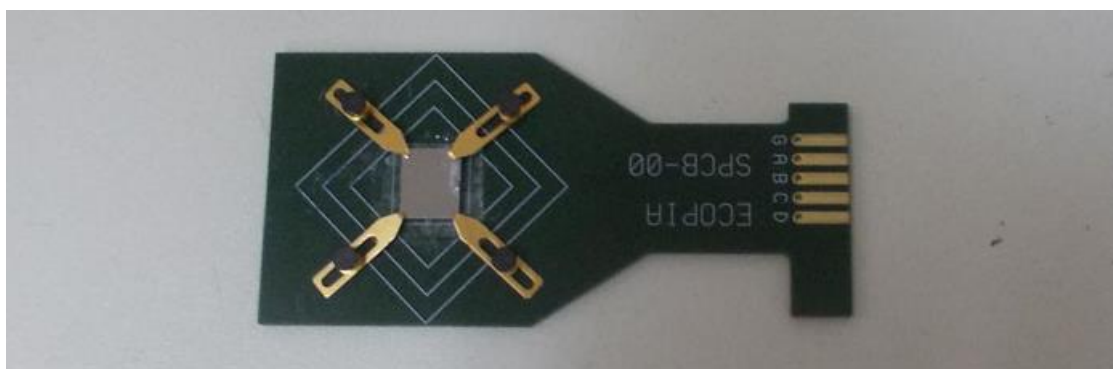
1	2	3	4	5	6	7	8
---	---	---	---	---	---	---	---

Slika 46. Šematski prikaz mesta sa koga je cepan uzorak 8/8 (II) iz ingota

Tabela 15. Rezultati Holove i Van der Pauve metode uzorka 8/8 (II)

Jačina struje I [mA]	Specifična provodnost σ [$1/\Omega\text{cm}$]	Specifična otpornost ρ [Ωcm]	Zapreminska koncentracija nosilaca n_b [cm^{-3}]	Površinska koncentracija nosilaca n_s [cm^{-2}]	Pokretljivost μ [cm^2/Vs]	Srednji (prosečni) Holov koeficijent R_H [cm^3/C]	A-C poprečni Holov koeficijent R_{H1} [cm^3/C]	B-D poprečni Holov koeficijent R_{H2} [cm^3/C]	Magnetna otpornost ΔR [Ω]	Vertikalno/Horizontalni odnos otpornosti α
0.05	$3.317 \cdot 10^2$	$3.014 \cdot 10^{-3}$	$2.865 \cdot 10^{17}$	$3.868 \cdot 10^{16}$	$7.227 \cdot 10^3$	$2.179 \cdot 10^1$	$2.606 \cdot 10^1$	$1.751 \cdot 10^1$	$3.411 \cdot 10^{-2}$	$9.128 \cdot 10^{-1}$
0.1	$3.587 \cdot 10^2$	$2.788 \cdot 10^{-3}$	$6.062 \cdot 10^{18}$	$8.184 \cdot 10^{17}$	$3.694 \cdot 10^2$	$1.030 \cdot 10^0$	$-1.894 \cdot 10^0$	$3.954 \cdot 10^0$	$6.023 \cdot 10^{-3}$	$-2.153 \cdot 10^{-2}$
0.5	$4.531 \cdot 10^3$	$2.207 \cdot 10^{-4}$	$-2.385 \cdot 10^{19}$	$-3.220 \cdot 10^{18}$	$1.186 \cdot 10^3$	$-2.617 \cdot 10^{-1}$	$-2.102 \cdot 10^{-1}$	$-3.133 \cdot 10^{-1}$	$2.489 \cdot 10^{-3}$	$7.662 \cdot 10^{-2}$
1	$2.581 \cdot 10^3$	$3.875 \cdot 10^{-4}$	$-1.328 \cdot 10^{20}$	$-1.792 \cdot 10^{19}$	$1.213 \cdot 10^2$	$-4.702 \cdot 10^{-2}$	$6.499 \cdot 10^{-1}$	$-7.440 \cdot 10^{-1}$	$1.277 \cdot 10^{-3}$	$4.643 \cdot 10^{-1}$
5	$2.100 \cdot 10^4$	$4.762 \cdot 10^{-5}$	$3.633 \cdot 10^{20}$	$4.904 \cdot 10^{19}$	$3.608 \cdot 10^2$	$1.718 \cdot 10^{-2}$	$-5.783 \cdot 10^{-4}$	$3.494 \cdot 10^{-2}$	$7.227 \cdot 10^{-4}$	$-2.498 \cdot 10^{-1}$
10	$1.544 \cdot 10^2$	$6.476 \cdot 10^{-3}$	$7.366 \cdot 10^{19}$	$9.945 \cdot 10^{18}$	$1.309 \cdot 10^1$	$8.474 \cdot 10^{-2}$	$1.774 \cdot 10^{-1}$	$-7.900 \cdot 10^{-3}$	$8.638 \cdot 10^{-5}$	$-1.588 \cdot 10^{-1}$

Prva serija merenja Holovom i Van der Pauvom metodom sprovedena je sa Šotkijevim kontaktima (slika 47) na sobnoj temperaturi (tabele od 9 do 13). Detektovana je dobra pokretljivost nosilaca naelektrisanja kod uzoraka 8/5 (II) i 8/8 (II) (Požega i dr., 2017). Da bi potvrdili dobijene rezultate merenja prve serije merenja Holovom i Van der Pauvom metodom, merenja su ponovljena. Uzorci su ispitivani na temperaturi tečnog azota i korišćeni su srebrni kontakti (tabele 14 i 15). Pozitivne vrednosti za Holov koeficijent ukazuju na provodnost p tipa. Potvrđeno je da ispitivani uzorci imaju mnogo veću pokretljivost većinskih nosilaca naelektrisanja (šupljina) od pokretljivosti bizmut telurida p tipa ($\mu_p = 510 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). Kod uzorka 8/8 (II) pri jačinama struje 0.5 i 1 mA i merenjima koja su izvršena sa tečnim azotom dobijene su negativne vrednosti Holovog koeficijenta.



Slika 47. Prikaz cepanog uzorka kvadratnog poprečnog preseka sa Šotkijevim kontaktima



a)

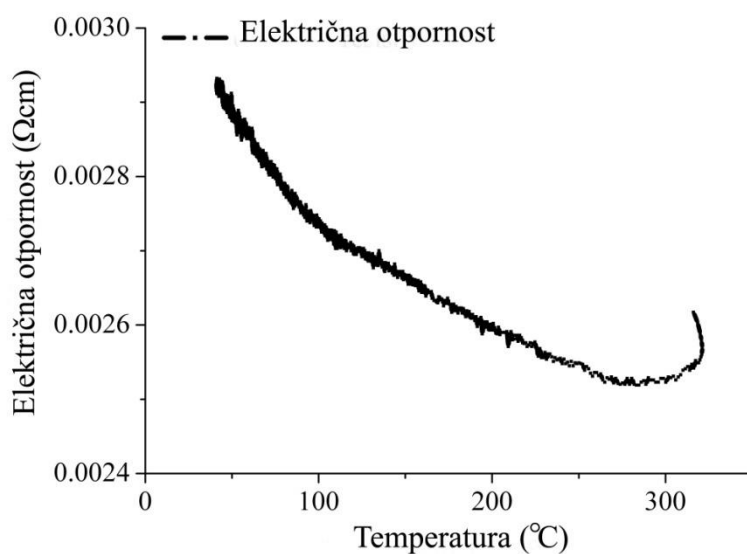


b)

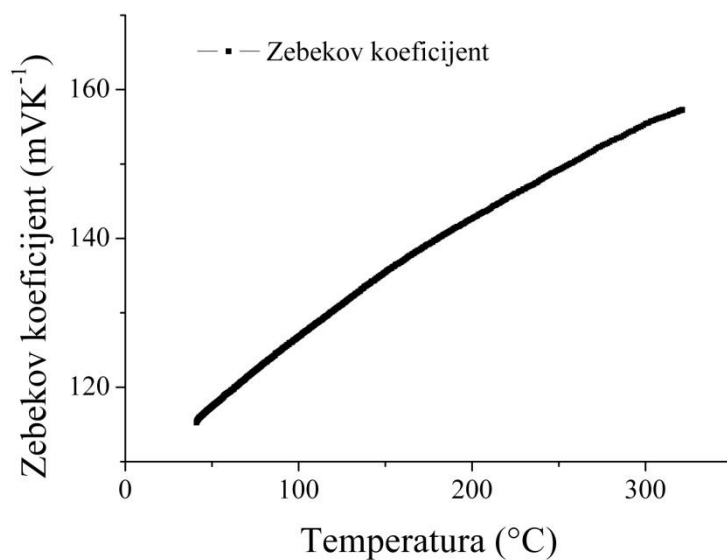
Slika 48. Prikaz cepanog ingota po pravcu kristalizacije a) i b)

8.1.5 Rezultati merenja termoelektričnih osobina

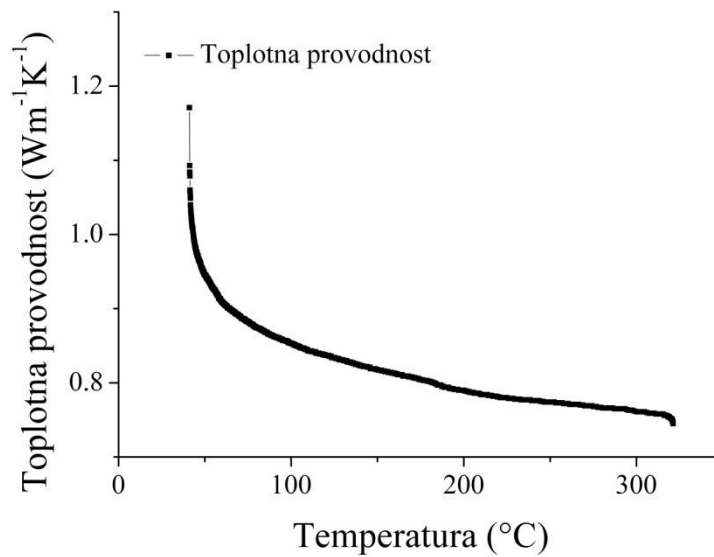
Rezultati termoelektričnih osobina u temperaturnom intervalu od 40°C do 300°C prikazani su na slici 49. Prikazana je temperaturna zavisnost električne otpornosti (ρ), Zebekovog koeficijenta (S), toplotne provodnosti (k) i vrednosti faktora kvaliteta (ZT). Termoelektrične karakteristike su merene kako bi se definisao kvalitet ispitivanog uzorka. Ova svojstva zavise od koncentracije nosioca naelektrisanja, pokretljivosti, kristalne strukture i defekata u kristalnoj strukturi.



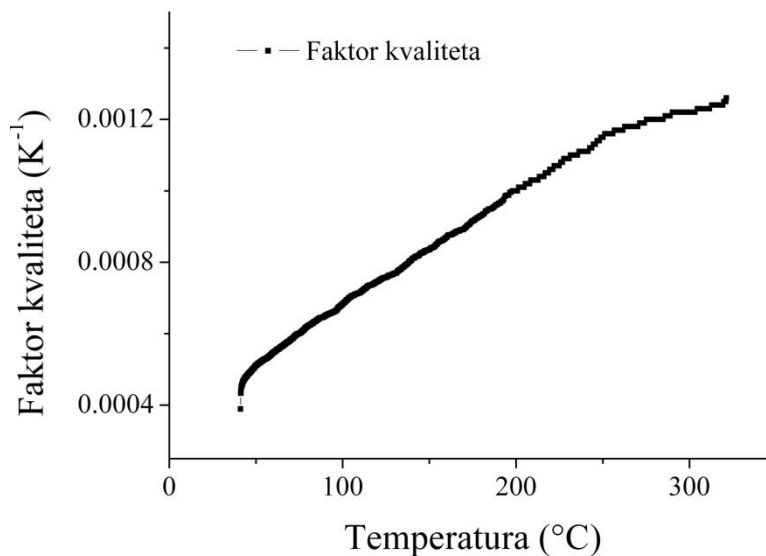
a)



b)



c)

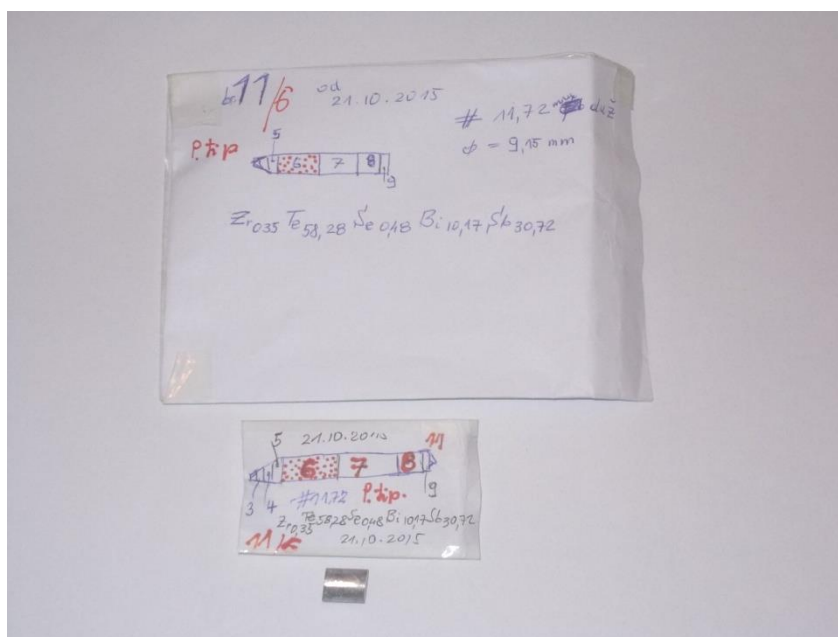


d)

Slika 49. Zavisnost a) električne otpornosti (ρ), b) Zebekovog koeficijenta (S), c) toplotne provodnosti (k) i d) vrednosti faktora kvaliteta (ZT) od temperature za uzorak *BiSbTeSe* dopiran *Zr*

Zavisnost električne otpornosti (ρ) od temperature (T) prikazana je na slici 49 a). Kriva $\rho - T$ pokazuje smanjenje električne otpornosti sa povećanjem temperature. Ovaj trend je zadržan do oko 300°C. Nakon toga se električna otpornost povećava. Električna otpornost je obrnuto proporcionalna pokretljivosti nosioca naelektrisanja (μ). Veća pokretljivost nosioca naelektrisanja dovodi do smanjenja električne otpornosti, tako da je to najverovatniji uzrok

smanjenja električne otpornosti na oko 300°C. Zavisnost Zebekovog koeficijenta (S) od temperature u intervalu od 40°C do približno 300°C prikazana je na slici 49 b). Uzorak pokazuje povećanje (S) sa temperaturom, od 120 $\mu\text{V}^\circ\text{C}^{-1}$ na 40°C do 155 $\mu\text{V}^\circ\text{C}^{-1}$ na 320°C. Zebekov koeficijent ima pozitivan znak u čitavom ispitivanom temperaturnom opsegu, što ukazuje na p vrstu provodnosti, (većinski nosioci naelektrisanja su šupljine) i slaže se sa Holovim koeficijentom. Promena toplotne provodnosti (k) sa temperaturom ispitivanog uzorka prikazana je na slici 49 c). Analizirani uzorak ima toplotnu provodnost $\sim 0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. Tokom čitavog temperaturnog opsega, toplotna provodnost je znatno niža nego kod legura Bi_2Te_3 (Gol'cman i dr., 1972). Značajno smanjenje toplotne provodnosti od 1.17 do 0.8 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ primećeno je na visokim temperaturama (300°C). Smanjenje toplotne provodnosti sa temperaturom (slika 49 c)) može se pripisati prisustvu samo jednog tipa nosioca naelektrisanja koji učestvuje u toplotnoj provodnosti (Tritt; Subramania, 2006). Faktor kvaliteta izračunat je korišćenjem izmerenih vrednosti za električnu otpornost, Zebekov koeficijent i toplotnu provodnost. Njegova temperaturna zavisnost je prikazana na slici 49 d). ZT pik na slici 49 d) je oko 0.7 na 300°C, što je znatno veće od vrednosti ZT Bi_2Te_3 . ZT vrednost Bi_2Te_3 počinje da pada iznad 75°C i na 250°C je ispod 0.25 (Poudel i dr., 2008). Najveća vrednost faktora kvaliteta (ZT) monokristala n tipa Bi_2Te_3 je oko 0.85 u ab ravni na sobnoj temperaturi (Yan i dr., 2008). Vrednosti ZT za ispitivani uzorak p tipa, BiSbTeSe monokristala dopiranog Zr, su i dalje iznad 0.7 na 300°C.



Slika 50. Izgled pripremljenog uzorka za termoelektrična merenja

8.2 UZORAK $\text{Bi}_{0.5}\text{As}_{1.5}\text{Te}_{2.98}\text{Se}_{0.02}$

8.2.1 Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije sa energetske disperzionom spektroskopijom X - zraka (SEM - EDS)

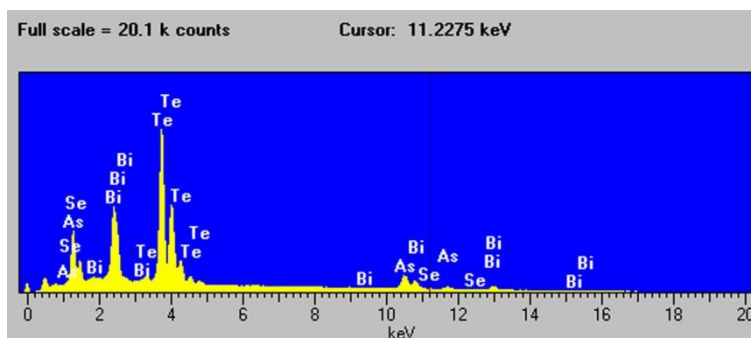
Uzorak koji se ispitivao EDS metodom sečen je iz ingota normalno na pravac kristalizacije (\perp). U narednom tekstu ovaj uzorak biće označen kao 5/3 (\perp). Isti uzorak korišćen je i za merenje Holovom i Van de Pauvom metodom.



Slika 51. Šematski prikaz mesta sa koga je sečen uzorak 5/3 (\perp) iz ingota

Tabela 16. Rezultati EDS analize uzorka 5/3 (\perp)

element	atomski %							srednja vrednost
Bi	16.39	20.06	17.82	21.46	23.06	20.02	17.45	19.46571
Te	68.74	62.71	63.7	62.88	62.36	62.94	62.59	63.70286
As	18.89	19.63	21.28	17.82	16.36	19.56	22.72	19.46571
Se	nema ga							



Slika 52. EDS snimak uzorka 5/3 (\perp)

Eksperimentalni rezultati EDS hemijske analize uzorka 5/3 (\perp) prikazani su u tabeli 16. U tabeli se može videti da Se nije detektovan.

8.2.2 Rezultati Holove i Van der Pauve metode

8.2.2.1 Rezultati merenja sa Šotkijevom diodom na sobnoj temperaturi (25°C) pri magnetnoj indukciji stalnog magneta $B= 0.370 T$

Uzorci koji su se ispitivali Holovom i Van der Pauvom metodom sečeni su iz različitih delova ingota normalno na pravac kristalizacije (\perp). U narednom tekstu ovi uzorci biće označeni kao 5/3 (\perp) i 5/6 (\perp).

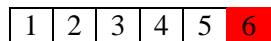
8.2.2.1.1 Uzorak 5/3 (\perp) kružnog poprečnog preseka debljine 1.5 mm

1	2	3	4	5	6
---	---	---	---	---	---

Slika 53. Šematski prikaz mesta sa koga je sečen uzorak 5/3 (\perp) iz ingota

Tabela 17. Rezultati Holove i Van der Pauve metode uzorka 5/3 (\perp)

Jačina struje I [mA]	Specifična provodnost σ [$1/\Omega\text{cm}$]	Specifična otpornost ρ [Ωcm]	Zapreminska koncentracija nosilaca n_b [$1/\text{cm}^3$]	Površinska koncentracija nosilaca n_s [$1/\text{cm}^2$]	Pokretljivost μ [cm^2/Vs]	Srednji (prosečni) Holov koeficijent R_H [cm^3/C]	A-C poprečni Holov koeficijent R_{H1} [cm^3/C]	B-D poprečni Holov koeficijent R_{H2} [cm^3/C]	Magnetna otpornost ΔR [Ω]	Vertikalno/Horizontalni odnos otpornosti α
0.1	$2.447 \cdot 10^1$	$4.086 \cdot 10^{-2}$	$-3.033 \cdot 10^{18}$	$-4.550 \cdot 10^{17}$	$5.036 \cdot 10^1$	$-2.058 \cdot 10^0$	$-1.872 \cdot 10^1$	$1.460 \cdot 10^1$	$7.377 \cdot 10^{-3}$	$7.917 \cdot 10^{-1}$
0.5	$2.900 \cdot 10^1$	$3.448 \cdot 10^{-2}$	$-2.575 \cdot 10^{18}$	$-3.862 \cdot 10^{17}$	$7.030 \cdot 10^1$	$-2.424 \cdot 10^0$	$-2.216 \cdot 10^0$	$-2.633 \cdot 10^0$	$3.267 \cdot 10^{-3}$	$9.042 \cdot 10^{-1}$
1	$2.881 \cdot 10^1$	$3.471 \cdot 10^{-2}$	$-3.044 \cdot 10^{19}$	$-4.566 \cdot 10^{18}$	$5.908 \cdot 10^0$	$-2.051 \cdot 10^{-1}$	$1.149 \cdot 10^0$	$-1.560 \cdot 10^0$	$3.046 \cdot 10^{-3}$	$9.485 \cdot 10^{-1}$
5	$2.914 \cdot 10^1$	$3.432 \cdot 10^{-2}$	$-2.442 \cdot 10^{19}$	$-3.662 \cdot 10^{18}$	$7.450 \cdot 10^0$	$-2.557 \cdot 10^{-1}$	$-3.154 \cdot 10^{-1}$	$-1.959 \cdot 10^{-1}$	$2.244 \cdot 10^{-3}$	$9.550 \cdot 10^{-1}$

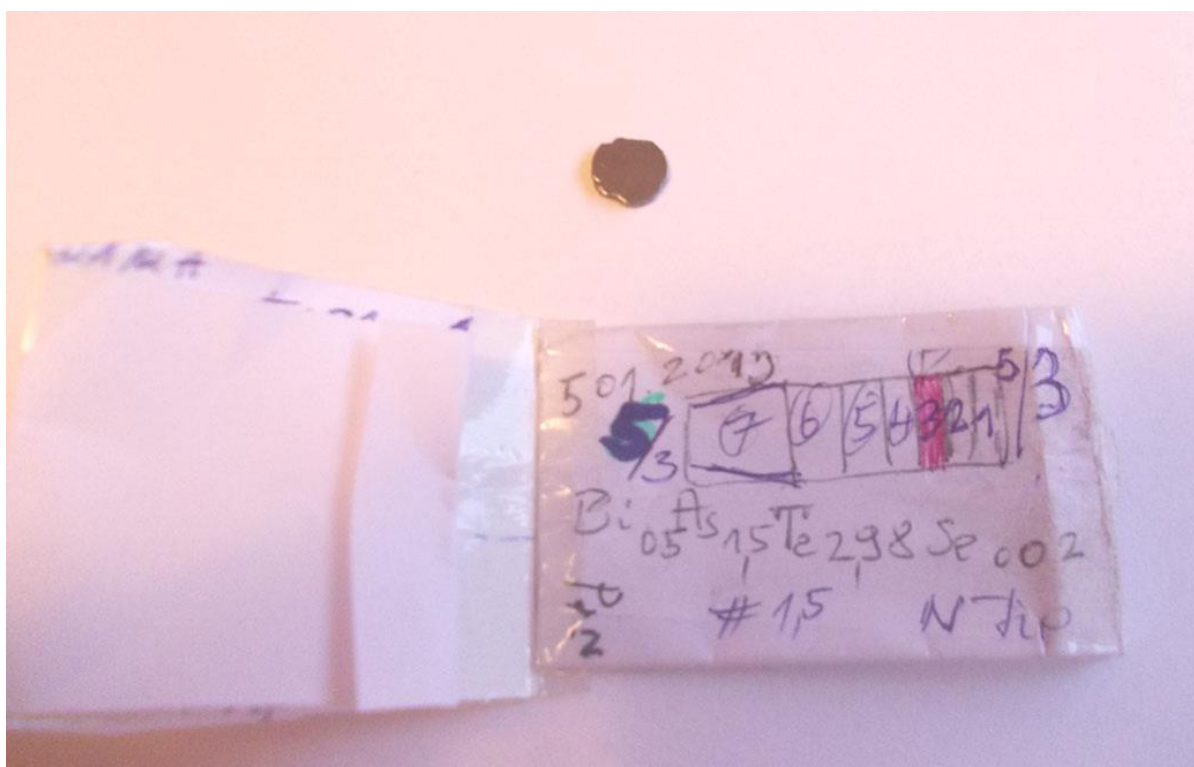
8.2.2.1.2 Uzorak 5/6 (\perp) kružnog poprečnog preseka debljine 1.55 mm

Slika 54. Šematski prikaz mesta sa koga je sečen uzorak 5/6 (\perp) iz ingota

Tabela 18. Rezultati Holove i Van der Pauve metode uzorka 5/6 (\perp)

Jačina struje I [mA]	Specifična provodnost σ [1/ Ω cm]	Specifična otpornost ρ [Ω cm]	Zapreminska koncentracija nosilaca n_b [/cm ³]	Površinska koncentracija nosilaca n_s [/cm ²]	Pokretljivost μ [cm ² /Vs]	Srednji (prosečni) Holov koeficijent R_H [cm ³ /C]	A-C poprečni Holov koeficijent R_{H1} [cm ³ /C]	B-D poprečni Holov koeficijent R_{H2} [cm ³ /C]	Magnetna otpornost ΔR [Ω]	Vertikalno/Horizontalni odnos otpornosti α
0.1	$1.484 \cdot 10^2$	$6.738 \cdot 10^{-3}$	$-1.499 \cdot 10^{18}$	$-2.324 \cdot 10^{17}$	$6.180 \cdot 10^2$	$-4.164 \cdot 10^0$	$5.134 \cdot 10^0$	$-1.346 \cdot 10^1$	$1.010 \cdot 10^{-1}$	$9.946 \cdot 10^{-1}$
0.5	$2.401 \cdot 10^2$	$4.165 \cdot 10^{-3}$	$-5.412 \cdot 10^{18}$	$-8.388 \cdot 10^{17}$	$2.770 \cdot 10^2$	$-1.153 \cdot 10^0$	$-7.857 \cdot 10^{-1}$	$-1.521 \cdot 10^0$	$2.003 \cdot 10^{-3}$	$8.875 \cdot 10^{-1}$
1	$2.974 \cdot 10^2$	$3.363 \cdot 10^{-3}$	$-2.321 \cdot 10^{19}$	$-3.597 \cdot 10^{18}$	$7.999 \cdot 10^1$	$-2.690 \cdot 10^{-1}$	$-6.660 \cdot 10^{-1}$	$1.280 \cdot 10^{-1}$	$1.868 \cdot 10^{-3}$	$8.702 \cdot 10^{-1}$
5	$3.620 \cdot 10^2$	$2.762 \cdot 10^{-3}$	$-5.342 \cdot 10^{19}$	$-8.280 \cdot 10^{18}$	$4.230 \cdot 10^1$	$-1.168 \cdot 10^{-1}$	$-5.507 \cdot 10^{-2}$	$-1.786 \cdot 10^{-1}$	$9.763 \cdot 10^{-4}$	$9.221 \cdot 10^{-1}$

Svi izračunati podaci iz rezultata merenja transportnih veličina za uzorke 5/3 (\perp) i 5/6 (\perp) sa Šotkijevom diodom na sobnoj temperaturi (25°C) pri magnetnoj indukciji stalnog magneta $B=0.370\text{ T}$ dati su u tabelama 17 i 18. Merenja su izvršena pri jačinama struje od: 0.1; 0.5; 1; i 5 mA. Koncentracija nosioca naelektrisanja oba uzorka kreće se u opsegu od 10^{18} do 10^{19} cm^{-3} . Vrednosti Holovog koeficijenta su negativne što pokazuje da su uzorci n tipa i da su većinski nosioci naelektrisanja elektroni. Činjenica da su uzorci n tipa potvrđeno je i metodom vruće tačke. Pokretljivost većinskih nosioca naelektrisanja μ je manja od vrednosti pokretljivosti bizmut telurida n tipa koja iznosi $1200\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Golcman i dr., 1972). Primećuje se velika zavisnost pokretljivosti većinskih nosioca naelektrisanja na promenu jačine struje tako da se pokretljivost smanjuje sa povećanjem jačine struje. Uzorci su n tipa i transportni parametri se odnose na elektrone kao većinske nosioce.



Slika 55. Prikaz sečenog uzorka kružnog poprečnog preseka 5/3 (\perp) iz ingota

9 ZAKLJUČAK

Ova teza je nastala kao rezultat ispitivanja svojstava poluprovodničkog monokristalnog jedinjenja bizmut telurida dopiranog selenom, cirkonijumom i arsenom. U cilju karakterizacije materijala korišćene su sledeće eksperimentalne metode: metoda merenja mikrotvrdoće, metoda merenja Zebekovog koeficijenta, električne otpornosti i toplotne provodnosti, Holova i Van der Pauva metoda, termovizija, diferencijalna termijska analiza (DTA), termo gravimetrijska analiza (TGA), dilatometrijska analiza, optička mikroskopija (LOM), skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzionom spektroskopijom X- zraka (SEM-EDX) i rendgenska difrakciona analiza.

Prva serija eksperimenata je pokazala da je Čohralski postupkom dobijen monokristal $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$. Poređenje dijagrama praha, koji su izračunati iz strukturnih podataka datih u literaturi i eksperimentalno dobijenog dijagrama praha jasno pokazuje da su refleksije 003, 006 i 0,0,15 (ili refleksije 001, koje se takođe zovu bazne refleksije) na eksperimentalno dobijenom dijagramu praha znatno većeg intenziteta, što ukazuje na preferentnu orijentaciju. To se po pravilu javlja kod kristala koji imaju savršenu cepljivost. XRD i DTA ispitivanjima potvrđeno je da je Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 sistem sa neprekidnim nizom čvrstih rastvora sa formiranjem jedinjenja $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$ ispod solidus linije. Hemijski sastav određen je EDS analizom. Diferencijalno termijska analiza materijala pokazala je endotermni prenos toplote tokom procesa. Vrednosti Vickersove mikrotvrdoće u opsegu između HV 187 i HV 39.02 su dobijene koristeći različita opterećenja i zavisnost je prikazana grafički. Pokazalo se da vrlo složen proces infracrvene termografije može da se koristi za karakterizaciju termoelektričnih elemenata i modula. Rezultati Holovih istraživanja pokazali su da su većinski nosioci naelektrisanja elektroni.

Završna serija eksperimenata je pokazala da je vema uspešno Bridžman metodom sintetizovan monokristal BiSbTeSe dopiran cirkonijumom. XRD analiza potvrdila je strukturu Bi_2Te_3 i (001) orijentaciju. Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzionom spektroskopijom X - zraka (SEM-EDS) pokazala je da monokristal ima homogen sastav. Sadržaj Bi, Sb, Te, Se i Zr u monokristalu dobijen je korišćenjem EDS analize. Holova merenja izvršena su na sečenim uzorcima normalno na pravac kristalizacije i na cepanim uzorcima iz ingota paralelno u odnosu na pravac kristalizacije. Pokazano je da je ispitivani monokristal p tipa provodnosti i da su većinski nosioci naelektrisanja šupljine. Na osnovu Holovih merenja izračunate su koncentracija i pokretljivost većinskih nosilaca naelektrisanja.

Dobijena je visoka pokretljivost većinskih nosioca naelektrisanja ($10^3 \text{ cm}^2 \text{Vs}^{-1}$) i koncentracija većinskih nosioca naelektrisanja (10^{19} cm^{-3}). Pokretljivost je varirala od $2.173 \cdot 10^3$, $1.723 \cdot 10^3$, $1.752 \cdot 10^3$ i $4.648 \cdot 10^1$ za uzorak 8/5 (II) na sobnoj temperaturi. Za uzorak 8/8 (II) pokretljivost na sobnoj temperaturi je bila je u opsegu $1.926 \cdot 10^3$ do $2.146 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{Vs}^{-1}$. Izuzetno visoka pokretljivost većinskih nosioca naelektrisanja potvrđena je i Holovim merenjem na temperaturi tečnog azota. Uticaj koncentracije većinskih nosioca naelektrisanja na strukturne defekte i nečistoće bio je manji zbog optimalne koncentracije naelektrisanja. Električna otpornost (ρ), toplotna provodnost (κ) i Zebekov koeficijent (S) mereni su istovremeno u temperaturnom opsegu od 40°C do 300°C . Ovi parametri su temperaturno zavisni. Minimalna toplotna provodnost (0.8) primećena je na 300°C . Veoma složena kristalna struktura sa mnogo različitih atomskih težina u jediničnoj ćeliji mogla je da doprinese da se dobije materijal sa slabom vezom između termičkih i električnih svojstava. Zaključeno je da se faktor kvaliteta povećava sa temperaturom. Za monokristal $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$ dobijena je vrednost faktora kvaliteta $Z = 1.22 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ na 300°C što potvrđuje da čak i mala količina cirkonijuma utiče na termoelektrične osobine ovog monokristala.

Sintetizovani su i monokristali bizmut telurida dopirani arsenom. Merena su električna svojstva ovih kristala i posmatrana je pokretljivost i koncentracija većinskih nosioca naelektrisanja. Na osnovu Holovog koeficijenta utvrđeno je da su u monokristalu većinski nosioci naelektrisanja elektroni. Izmerena pokretljivost elektrona bila je znatno manja od pokretljivosti elektrona u čistom bizmut teluridu.

Rezultati ovih istraživanja pokazuju da su uspešno sintetisani **monokristali** bizmuta i telura dopirani selenom, cirkonijumom i arsenom. **Pokretljivost većinskih nosilaca naelektrisanja kao i Z na 300°C kod uzorka dopiranim sa cirkonijumom su izuzetno povećani.** Ovo ukazuje na mogućnost primene ovako dopiranog materijala i na povišenim radnim temperaturama sa poboljšanim karakteristikama u odnosu na primenu čistog bizmut telurida p tipa. Na osnovu pregleda dostupne literature utvrđeno je da uticaj cirkonijuma kao dopanta monokristala bizmut telurida nije proučavan. Zbog toga rezultati prikazani u ovoj doktorskoj disertaciji značajno dopunjuju postojeća znanja o monokristalima bizmut telurida.

10 LITERATURA

Atuchin, V. V., Gavrilova, T. A., Kokh, K. A., Kuratieva, N. V., Pervukhina, N. V., Surovtsev, N. V. Structural and vibrational properties of PVT grown Bi_2Te_3 microcrystals. *Solid State Communications*, 152 (2012), 1119-1122.

Berger, L. *Semiconductor materials*. CRC Press, NW, USA, 1997

Bernik, S., Pribošek, M. Construction and characteristics of a Z-meter setup for thermoelectric measurements of materials, *Proceedings of the 49th International conference on Microelectronics, Devices and Materials MIDEM Kranjska Gora, Slovenia*, (2013) 121- 126.

Bhakti, J., Dimple, S., Ravindra, N. M. Transport Property Measurements in Doped Bi_2Te_3 Single Crystals Obtained via Zone Melting Method. *Journal of electronic materials*, 44 (6) (2015), 1509-1516.

Bulat, L. P., Drabkin, I. A., Karatayev, V. V., Osvenskii, V. B., Parkhomenko, Y. N., Lavrentev, M. G., Sorokin, A. I., Pshenai-Severin, D. A., Blank, V. D., Pivovarov, G. I. Structure and transport properties of bulk nanothermoelectrics based on $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ fabricated by SPS method. *Journal of Electronic Materials*, 42 (2013), 2110-2113.

Chen, J., Zhou, X., Uher, C., Shi, X., Jun, J., Dong, H., Li, Y., Zhou, Y., Wen, Z., Chen, L. Structural modifications and non-monotonic carrier concentration in $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ by reversible electrochemical lithium reactions. *Acta Materialia*, 61 (2013) 1508-1517.

Chitroub, M., Scherrer, S., Scherrer, H. Anisotropy of the selenium diffusion coefficient in bismuth telluride, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61 (2000) 1693-1701.

Cope, R. G., Penn, A.W. The powder metallurgy of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ thermoelectric material. *Journal of Materials Science*, 3 (1968) 103–109.

Cui, J. L., Xue, H. F., Xiu, W. J. Microstructures and thermoelectric properties of p-type pseudo-binary $\text{Ag}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.05-0.4$) alloys prepared by cold pressing. *Materials Letters*, 60 (2006) 3669-3672.

Cui, J. L., Xue, H. F., Xiu, W. J., Yang, W., Xu, X. B. Thermoelectric properties of Cu-doped p-type pseudo-binary $\text{Cu}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.05 - 0.4$) alloys prepared by spark plasma sintering. *Scripta Materialia*, 55 (2006) 371-374.

Danijela Luković, *Uticaj dopiranja niklom na optička, transportna i neka toplotna svojstva olovo-telurida*, magistarska teza, Beograd 2005.

Dashevsky, Z., Drabkin, I., Korotaev, V., Rabinovich, D. Improved materials for thermoelectric conversion (generation). In Proceedings of the 16th IEEE International Conference on Thermoelectrics, Dresden, Free State, Germany, 26-29 August 1997.

Dheepa, J., Sathya, M. R., Velumani, S., Subbarayan, A., Natarajan, K., Sebastian, P. J. Electrical resistivity of thermally evaporated bismuth telluride tin films, Solar energy and solar cells, 81 (3) (2004) 305-312.

Đurić, S. Metode istraživanja u kristalografiji, Tehnički fakultet u Čačku i Institut tehničkih nauka SANU, Beograd, Čačak, 2002.

Gerovac, N., Snyder, G. J., Caillat, T. Thermoelectric properties of n-type polycrystalline $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ alloys. In Proceedings of the 21st IEEE International Conference on Thermoelectrics, Long Beach, CA, USA, 25-29 August 2002.

Gol'cman, B. M., Kudinov, V. A., Smirnov, I. A. Semiconductor thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 . 2nd ed. Moskva: Nauka, 1972. (in Russian)

Goldsmid, H. J. Effect of the scattering law on the maximum Seebeck coefficient. Journal of Thermoelectricity, 2 (2006) 5-8.

Goldsmid, H. J., Cochrane, J. W. Solar thermoelectric generators. In Proceedings of the 4th IEEE International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, Arlington, TX, USA, 10-12 March 1982.

Goldsmid, H. J., Douglas, R.W. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration. British Journal Applied Physics, 5 (1954) 386-390.

Goldsmid, H. J., Gopinathan, K. K., Matthews, D. N., Taylor, K.N. R., Baird, C.A. High-Tc superconductors as passive thermo-elements. Journal of Physics D, 21 (1988) 344-348.

Greenaway, D. L., Harbeke, G. Band structure of bismuth telluride, bismuth selenide and their respective alloys. The Journal of Physics and Chemistry of Solids, 26 (1965) 1585-1604.

Guo, X., Jia, X., Jiang, Y., Sun, H., Zhang, Y., Sun, B., Liu, B., Ma, H. Improved thermoelectric performance of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ bulk materials produced by the preparation of high-pressure. Functional Materials Letters, 07 (2014) 1450051

Haneman, D. Adsorption and bonding properties of cleavage surfaces of bismuth telluride. Physical Review, 119 (1960) 567-574.

Heremans, J. P., Jovovic, V., Toberer, E. S., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., Yamanaka, S., Snyder, G. J. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. Science, 321 (2008) 554-557.

Hicks, L. D., Dresselhaus, M.S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Physical Review B*, 47 (1993) 12727-12731.

<https://thermal.ferrotec.com/technology/thermoelectric/thermalRef02>

<https://www.fzu.cz/~knizek/pdf/ThermoelectricMaterials.pdf>

Hyeona, M., Kyu, H., L., Suk, J., K., Jong-Young, K., Jeong, H., L., Jae-Hong, L., Hee, J., P., Jong, W., R., Sung, W., K. Fe-Doping Effect on Thermoelectric Properties of p-Type $\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$, *Materials*, 8 (2015) 959-965.

Imamuddin, M., Dupre, A. Thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Se}_3$ alloys and n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ alloys in the temperature range 300 to 600 K. *Physica Status Solidi A*, 10 (1972) 415-424.

Ioffe, A. F. *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*; Infosearch: London, UK, 1957.

J. Goldsmid, *Thermoelectric Refrigeration* (Plenum, New York, 1964).

Jaworski, C. M., Kulbachinskii, V., Heremans, J. P. Resonant level formed by tin in Bi_2Te_3 and the enhancement of room-temperature thermoelectric power. *Physical Review B*, 80 (2009) 233201-233204.

Kim, H., Han, M. K., Yo, C. H., Lee, W., Kim, S. J. Effects of Bi_2Se_3 nanoparticle inclusions on the microstructure and thermoelectric properties of Bi_2Te_3 -based nanocomposites. *Journal of Electronic Materials*, 41 (2012) 3411-3416.

Kolarić Danijel, *Kvazikristali kao potencijalni termoelektrični materijali*, diplomski rad, Zagreb, 11. Srpnja 2011.

Kröger. On the relation between non-stoichiometry and the formation of donor and acceptor centres in compounds, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 7 (1958) 276-278.

Kusano, D., Hori, Y. Effects of PbTe doping on the thermoelectric properties of $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.8}$. In *Proceedings of the 21st IEEE International Conference on Thermoelectrics*, Long Beach, CA, USA, 25-29 August 2002.

Kutasov, V. A., Lukyanova, L. N., Vedernikov, M.V. Shifting the maximum figure of merit of $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ thermoelectrics to lower temperatures. In *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*; Rowe, D.M., Ed.; CRC Taylor and Francis: Boca Raton, FL, USA, 2006.

Kuznetsov, V.L. Functionally graded materials for thermoelectric applications. In *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*; Rowe, D.M., Ed.; CRC Taylor and Francis: Boca Raton, FL, USA, 2012.

- Lahalle, G. C., Scherrer, H., Scherrer, S. Growth of n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.55}\text{Se}_{0.45}$ single crystal solid solution by the travelling heater method. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 57 (1996) 1713-1717.
- Lee, J. K., Park, S. D., Kim, B. S., Oh, M. W., Cho, S. H., Min, B. K., Lee, H. W., Kim, M. H. Control of thermoelectric properties through the addition of Ag in the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alloy. *Electronic Materials Letters*, 6 (2010) 201-207.
- Lee, K., Hwang, S., Ryu, B., Ahn, K., Roh, J., Yang, D., Lee, S., Kim, H., Kim, S. Enhancement of the thermoelectric performance of $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ alloys by In and Ga doping. *Journal of Electronic Materials*, 42 (2013) 1617-1621.
- Lee, K. H., Kim, H. S., Kim, S. I., Lee, E. S., Lee, S. M., Rhyee, J. S., Jung, J. Y., Kim, I. H., Wang, Y. F., Koumoto, K. Enhancement of thermoelectric figure of merit for $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ by metal nanoparticle decoration. *Journal of Electronic Materials*, 41 (2012) 1165-1169.
- Li, H., Jing, H., Han, Y., Xu, Y., Lu, G. Q., Xu, L. Microstructure and transport properties of copper-doped p-type (BiSbTe) alloy prepared by mechanical alloying and subsequent spark plasma sintering. *Journal of alloys and compounds*, 576 (2013) 369-374.
- Lv, H. Y., Kiu, H. J., Pan, L., Wen, Y. W., Tan, X. J., Shi, J., Tang, X. F. Enhanced thermoelectric performance of $(\text{Sb}_{0.75}\text{Bi}_{0.25})_2\text{Te}_3$ compound from first-principles calculations. *Applied Physics Letters*, 96 (2010) 142101-142103.
- M. Rowe, Ed. *CRC Handbook of Thermoelectrics* (CRC, Boca Raton, FL, 1995).
- Matsuura, K., Rowe, D.M. Low-temperature heat conversion. In *CRC Handbook of Thermoelectrics*; Rowe, D.M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1995.
- Mehta, R. J., Zhang, Y., Zhu, H., Parker, D. S., Belley, M., Singh, D. J., Ramprasad, R., Borca-Tasciuc, T., Ramanath, G. Seebeck and figure of merit enhancement in nanostructured antimony telluride by antisite defect suppression through sulfur doping. *Nanoletters*, 12 (2012) 4523-4529.
- Min, G., Rowe, D.M. Peltier devices as generators. *Materials*, 7 (2014) 2591-2596.
- Nakajima, S. The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24 (1963) 479 -485.
- Nguyen, P. K., Lee, K. H., Moon, J., Kim, S. I., Ahn, K. A., Chen, L. H., Lee, S. M., Chen, R. K., Jin, S., Berkowitz, A.E. Spark erosion: A high production rate method for producing $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ nanoparticles with enhanced thermoelectric performance. *Nanotechnology*, 23 (2012) 415604-415610.

Nikolić, P. M., Raković, D. I., Vujatović, S. S., Ristovski, Z. D., Pavlović, M. B., Đurić, S. B., Osmokrović, P. V. Uputstva za vežbe iz elektrotehničkih materijala, Elektrotehnički fakultet, Beograd 1990.

Nikolić, S., Golubović, A. Rast kristala iz rastopa, metoda Bridgman-a. Metalurgija, 7 (4) (2001) 221-227.

Nolting, W. M. Electronic transport in thermoelectric bismuth telluride, B.S. University of New Orleans, Ph. D., 2010.

Offergeld, J. van C. Determination de la composition a fusion congruente de semiconducteurs binaires par analyse thermique differentielle: Application a Bi_2Te_3 , Sb_2Te_2 et Bi_2Se_3 . Journal of Physical Chemistry, 11 (1959) 310-314.

Offergeld, J. van C. Stoichiometry of Bismuth Telluride and Related Compounds. Nature, 185 (1959) 184-186.

Poudel, B., Hao, Q., Ma, Y., Lan, Y., Minnich, A., Yu, B., Yan, X., Wang, D., Muto, A., Vashaee, D. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. Science, 320 (2008) 634-638.

Požega, E., Ivanov, S., Stević, Z., Karanović, Lj., Tomanec, R., Gomidželović, L., Kostov, A. Identification and characterization of single crystal $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ alloy. Transactions of nonferrous metals society of China, 25 (2015) 3279-3285.

Požega, E., Nikolić, P., Bernik, S., Gomidželović, L., Labus, N., Radovanović, M., Marjanović, S. Synthesis and investigation of BiSbTeSe single crystal doped with Zr produced using Bridgman method. Revista de Metalurgia, 53 (3) (2017)

Požega, E., Stević, Z., Ivanov, S., Gomidželović, L., Krstić, V. Investigation of Bi-Sb-Te-Se-Sn-Zr alloy structure, part II//44th International October Conference of Mining and Metallurgy. Bor, Serbia: IRM, (2012) 511-516.

Roine, A. HSC Chemistry® 6.0 user's guide

Rosi, F. D., Abeles, B., Jensen, R.V. Materials for thermoelectric refrigeration. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 10 (1959) 191-200.

Satterwaite, R. U. Electrical and thermal properties of Bi_2Te_3 , Physics Reviews, 108 (1957) 1164 -1170.

Scherrer, H., Scherrer, S. Bismuth telluride, antimony telluride and their solid solutions. In CRC Handbook of Thermoelectrics; Rowe, D.M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1995.

Scherrer, H., Scherrer, S. Thermoelectric properties of bismuth antimony telluride solid solutions. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*; Rowe, D.M., Ed.; CRC Taylor and Francis: Boca Raton, FL, USA, 2012.

Sokolov, O. B., Ya, S., Skipidarov, N. I., Duvankov, Shabunina, G. G. Chemical reactions and thermoelectric properties in the $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ section. *Journal of Thermoelectricity*, 2 (2005)76-82.

Snyder, G., Toberer, E. Complex thermoelectric materials. *Nature materials* 7 (2008) 105-114.

Snyder, G. J. Thermoelectric power generation: Efficiency and compatibility. In *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*; Rowe, D.M., Ed.; CRC Taylor and Francis: Boca Raton, FL, USA, 2006.

Sokolov, O. B., Skipidarov, S. A., Duvankov, N. I., Shabunina, G. G. Phase relations and thermoelectric properties of alloys in the $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ system. *Inorganic Materials*, 43 (2007) 8-11.

Son, J. H., Oh, M. W., Kim, B. S., Park, S. D., Min, B. K., Kim, M. H., Lee, H. W. Effect of ball milling time on the thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$. *Journal of alloys and compounds*, 566 (2013) 168–174.

Soni, Y., Shen, M., Yin, Y., Zhao, L., Yu, X., Hu, Z., Dong, K. A., Khor, M. S., Dresselhaus, Xiong, Q. Interface driven energy filtering of thermoelectric power in spark plasma sintered $\text{Bi}_{(2)}\text{Te}_{(2.7)}\text{Se}_{(0.3)}$ nanoplatelet composites. *Nano Letters*, 12 (2012) 4305-4310.

Spasojević, Ž., Popović, Z. V. *Elektrotehnički i elektronski materijali*, Beograd, 1995.

Stević Z., Vujasinović M. R., Antić D. *Thermal vision application*. Edition. Bor: University of Belgrade, Technical Faculty Bor, 2008. (in Serbian)

Sun, S., Peng, J., Jin, R., Song, S., Zhu, P., Xing, Y. Template-free solvothermal synthesis and enhanced thermoelectric performance of Sb_2Te_3 nanosheets. *Journal of alloys and compounds*, 558 (2013) 6–10.

Teramoto, S. T. Relations between the electronic properties and the chemical bonding of $\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ system, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 19 (1961) 124 - 129.

Touzelbaev, M. N., Zhou, P. Venkatasubramanian, R., Goodson, K. E. Thermal characterization of $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ superlattices. *Journal of Applied Physics*, 90 (2001) 763-767.

Tritt, T. M. Ed. *Semiconductors and Semimetals, Recent Trends in Thermoelectric Materials Research: Part One to Three* (Academic, San Diego, CA, 2001), vol. 69 to 71.

Tritt, T. M. Subramanian, M. A. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird's eye view, *MRS Bulletin* 31 (3) (2006) 188-198.

Vedernikov, M. V., Kuznetsov, V. L. Cooling thermoelements with superconducting leg. In *CRC Handbook of Thermoelectrics*; Rowe, D.M., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 1995.

Venkatasubramanian, R., Silvola, E., Colpits, T., O'Quinn, B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 413 (2001) 597-602.

Vujatović, S., Nikolić, P., Pavlović, M. Growth of single crystals of $Pb_xHg_{1-x}Te$ by the Czochralski method. *Journal of Crystal Growth*, 58 (1982) 285-287.

Wu, F., Song, H., Gao, F., Shi, W., Jia, J., Hu, X. Effects of different morphologies of Bi_2Te_3 nanopowders on thermoelectric properties. *Journal of Electronic Materials*, 42 (2013) 1140-1145.

Xie, W., Tang, X., Yan, Y., Zhang, Q., Tritt, T. M. Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys. *Applied Physics Letters*, 94 (2009) 10111-102120.

Xie, W., Wang, S., Zhu, S., Ho, J., Tang, X., Zhang, Q., Tritt, T. M. High performance Bi_2Te_3 nanocomposites prepared by single-element-melt-spinning spark-plasma sintering. *Journal of Materials Science*, 48 (2013) 2745-2760.

Yan, X., Poudel, B., Ma, Y., Liu, W., Joshi, G., Wang, H., Lan Y., Wang, D., Chen, G. Ren, Z. Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ *Nano Lett.* 10, (2010) 3373- 3378.

Yu, C., Zhang, X., Leng, M., Shaga, A., Liu, D., Chen, F., Wang, C. Preparation and thermoelectric properties of inhomogeneous bismuth telluride alloyed nanorods. *Journal of alloys and compounds*, 570 (2013) 86-93.

Qihao, Z., Xin, A., Lianjun, W., Yanxia, C., Wei, L., Wan, J., Lidong, C. Improved thermoelectric performance of silver nanoparticles-dispersed Bi_2Te_3 composites deriving from hierarchical two-phased heterostructure, *Advanced Functional Materials*, (2014) 966-976.

Zheng, Z. H., Fan, P., Luo, J. T., Liang, G .X., Zhang, D. P. Enhanced thermoelectric properties of antimony telluride thin films with preferred orientation prepared by sputtering a fan-shaped binary composite target. *Journal of Electronic Materials*, 42 (2013) 3421-3425.

11 BIOGRAFIJA

Ime i prezime: Emina Požega

Adresa: ul. Nikole Pašića 39/19, 19210 Bor

Telefon: 030/437441; 062/435916

E-mail: emina.pozega@irmbor.co.rs

Obrazovanje i stručno usavršavanje:

Mr Emina Požega je rođena 03.07.1973. godine u Boru (Srbija) gde je u periodu od 1980-88. godine pohađala i sa odličnim uspehom završila osnovnu školu „Vuk Karadžić“ u Boru. Dobitnik je diplome „Vuk Karadžić“. Srednju Mašinsko elektrotehničku školu u Boru upisala je 1988. godine i sa odličnim uspehom je završila 1992. godine, nakon čega upisuje studije na Odseku metalurgije Tehničkog fakulteta u Boru. Diplomirala je na Tehničkom fakultetu u Boru, Univerziteta u Beogradu. 29.12.1999. godine sa ocenom na diplomskom radu 10 (deset) i prosečnom ocenom u toku studija 8.00, čime je stekla zvanje diplomiranog inženjera metalurgije. Zaposlena u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru (nekada Institut za bakar Bor) od 05.07.2000. godine u Zavodu za metalurgiju, odeljenja za preradu metala kao pripravnik. Pripravnički staž završava 14.05.2001. godine odbranom pripravničkog ispita u Zavodu za metalurgiju, odeljenja za preradu metala. Od 2002. godine radi kao inženjer na poslovima u laboratoriji za fizičko-mehanička, tehnološka i metalografska ispitivanja materijala. Magistarsku tezu pod nazivom „Uticaj aktivatora na obrazovanje difuzionog sloja pri boriranju otpresaka od železnog praha“ odbranila je 09.06.2008. godine na Tehničkom fakultetu u Boru i time stekla akademski naziv Magistar tehničkih nauka za naučnu oblast: metalurgija za prerađivačku metalurgiju.

Od 2010. radi u sektoru za nauku - Naučnoistraživački projekti i programi. Trenutno je u zvanju stručnog savetnika.

Tokom rada u Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor učestvovala je u izradi više projekata i tehničkih rešenja. Angažovana je na nekoliko projekata Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. Autor je i koautor više radova objavljenih u časopisima međunarodnog i nacionalnog značaja, kao i velikog broja radova saopštenih na skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja.

Razvedena je (devojačko prezime Gramić) i ima dva maloletna deteta koja su joj poverena kao majci, na samostalno vršenje roditeljskog prava.

Istraživačka interesovanja:

Oblasti interesovanja – ispitivanje monokristala bizmut telurida kao termoelektričnog materijala i uticaj dopiranja selenom, arsenom i cirkonijumom na ispitivana svojstva. Takođe je uključena i na problematici razvoja i osvajanja više različitih grupa naprednih materijala novih generacija na bazi bakra: Cu-Ni-Zn, Cu-Ni-Zn-Mn, Cu-Ag-Zn, Cu-Zn-Sn-(Si,Mn,Fe) u obliku traka, limova, žica i šipki sa multifunkcionalnom primenom kao ekološki bezolovni lemovi, lemovi za tvrdo lemljenje čeličnih delova, materijali sa primenom u elektronskoj industriji, elektrotehnici i merno-regulacionoj tehnici, za nosače poluprovodnika i integrisanih kola, za izradu specijalnih provodnika i konektora, za zavarivanje, za specijalne elektroprovodnike i termoelemente, za osigurače i niskonaponske struje, termoosigurače kod građevinskih mašina, kontaktne materijale za merenje električnih osobina kod lak žice, materijali koji pamte oblik za izradu termostata i sl.

Kandidat je autor i koautor 13 radova (21 citata u 19 dokumenta) publikovanih u međunarodnim časopisima kategorisanim prema JCR-listi (podaci prema KOBSON-u od 30.10. 2018. godine), 14 radova publikovanih u nacionalnim časopisima kategorije M50, 49 saopštenja sa konferencija međunarodnog značaja kategorije M30, 4 saopštenja nacionalnog značaja kategorije M60, kao i po jednog tehničkog rešenja iz kategorije M82, M83 i M85, respektivno.

Učestvovala je u realizaciji 2 domaća projekta finansirana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja. Član je Srpskog hemijskog društva.

12 PUBLIKOVANI I SAOPŠTENI RADOVI IZ OKVIRA DISERTACIJE

M21 - rad u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. **E. Požega**, S. Ivanov, Z. Stević, Lj. Karanović, R. Tomanec, L. Gomidželović, A. Kostov, Identification and characterization of single crystal $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ alloy, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 25 (2015) 3279–3285

DOI: 10.1016/S1003-6326(15)63964-4

http://www.yxsb.cn/down/2015/10_en/15-p3279.pdf

M23 – Rad u međunarodnom časopisu

1. **E. Požega**, P. Nikolić, S. Bernik, L. Gomidželović, N. Labus, M. Radovanović, S. Marjanović, Synthesis and investigation of BiSbTeSe single crystal doped with Zr produced using Bridgman method, Revista de Metalurgia 53 (3) (2017)

ISSN-L: 0034-8570

<http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.100>

M33 - Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

1. **Emina Požega**, Svetlana Ivanov, Zoran Stević, Nikola Vuković, Lidija Gomidželović, Ivana Marković, SEM - EDS analysis and microindentation hardness study of n - type doped BiTeSe alloy single crystals, 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, 16 - 19 october 2013, Bor lake, Bor, Serbia, 584 - 587.

2. **Emina Požega**, Ivana Marković, Nikola Vuković, SEM - EDS analysis and microindentation hardness study of Zr doped X_2Y_3 (X = Bi, Sb; Y = Te, Se) p - type semiconductor, 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, 16 - 19 october 2013, Bor lake, Bor, Serbia 600 - 603.

3. **Emina D. Požega**, Svetlana Lj. Ivanov, Zoran M. Stević, Duško M. Minić, Lidija J. Gomidželović, Nikola S. Vuković, Karakterizacija trojnog jedinjenja BiTeSe , druga međunarodna konferencija o obnovljivim izvorima električne energije, MKOIEE 2013, 16 - 18. Oktobar 2013

4. **Emina Požega**, Svetlana Ivanov, Zoran Stević, Materials for thermoelectric modules, 46th International October Conference on Mining and Metallurgy, 01 - 04 october 2014, Bor lake, Bor, Serbia, 589 - 592.

5. **E. Požega**, S. Ivanov, Z. Stević, L. Gomidželović, A. Kostov, Đ. Veljović, M. Radovanović, Electronic transport in $\text{Bi}_2(\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12})$ single crystal, III International Conference on Electrical Power Renewable Sources, Sava centar, Belgrade, Serbia, Proceedings pp. 209 - 212. (ISBN978-86-81505-78-6)

*Navedeni radovi su urađeni u okviru projekta br. TR34005 Ministarstva
prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije*

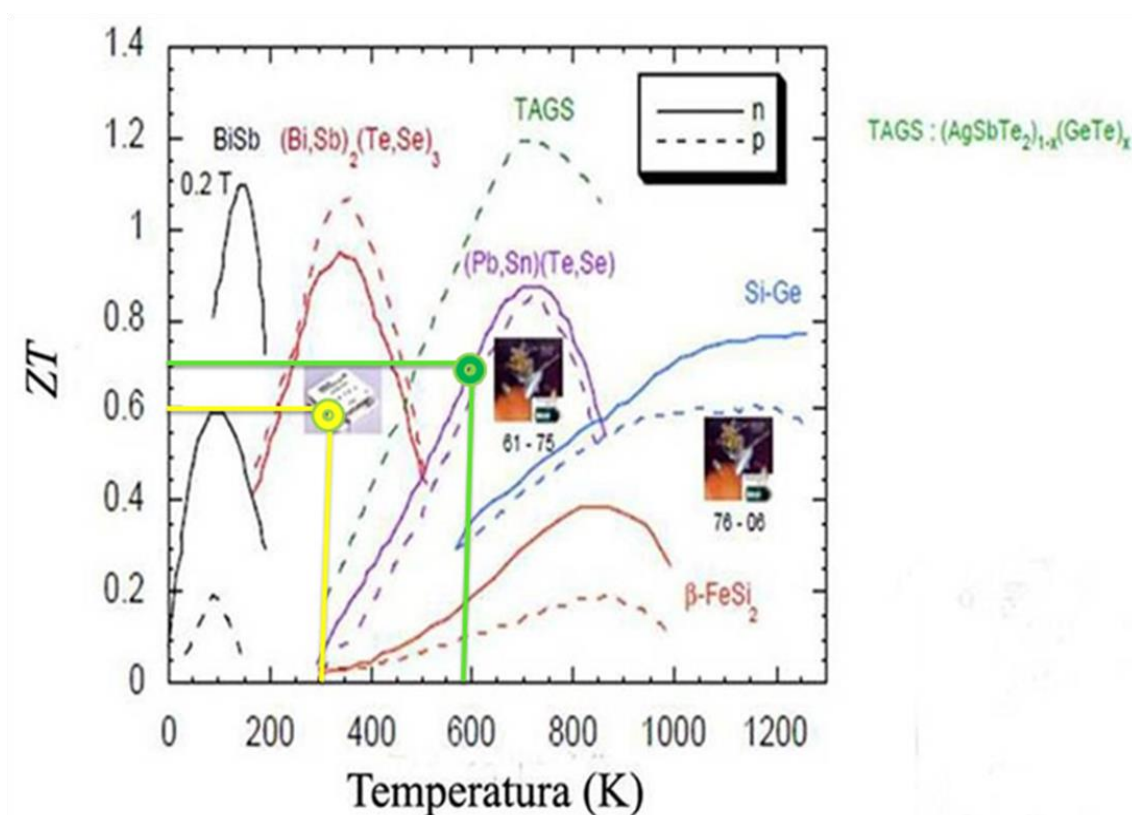
13 PRILOZI


PRILOG 1


Vrednosti za pojedine električne i termičke osobine Bi_2Te_3 (Nolting, 2010.)

Osobine	Simbol	Vrednost	Temperatura
Pokretljivost naelektrisanja			
elektrona	μ_n	$1200 \text{ cm}^2\text{Vs}^{-1}$	293 K
šupljina	μ_p	$510 \text{ cm}^2\text{Vs}^{-1}$	293 K
Zavisnost pokretljivosti od temperature			
elektrona		$\mu_n \propto T^{-1.68}$	
šupljina		$\mu_p \propto T^{-1.95}$	
Gustina efektivne mase			
elektrona	m_n^*	0.37 m	77 K
	m_n^*	0.58 m	293 K
šupljina	m_p^*	0.51 m	77 K
	m_p^*	1.07 m	293 K
eksponent po principu rasipanja	r	-0.5	
Indeks prelamanja		9.2	
Toplotna provodnost rešetke λ_L			
normalno u odnosu na c osu		$1.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	300 K
paralelno sa c osom		$0.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	300 K

PRILOG 2

Faktor kvaliteta termoelektričnih materijala na različitim temperaturama
 (<https://www.fzu.cz/~knizek/pdf/ThermoelectricMaterials.pdf>)


Napomena:  dobijen rezultat faktora kvaliteta, ZT , u disertaciji za monokristal $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$!

 vrednost faktora kvaliteta, ZT , za Bi_2Te_3

PRILOG 3

Vrednosti za Bi, Sb Se, Te, Zr i As iz Periodnog sistema elemenata HSC Chemistry 6 programa
(Roine, HSC Chemistry® 6.0 user's guide)

A	B	C	D	E	F	G	H
Osobina	Jedinica	Bi	Sb	Se	Te	Zr	As
Atomski broj		83	51	34	52	40	33
Simbol		Bi	Sb	Se	Te	Zr	As
Ime		Bismuth	Antimony	Selenium	Tellurium	Zirconium	Arsenic
Atomska težina	g/mol	208,9804	121,7600	78,9600	127,6000	91,2240	74,9216
Oksidaciono stanje, najstabilnije		3	-3	-2	-2	4	-3
Oksidaciona stanja		3,5	+/- 3,5	-2,4,6	-2,4,6	4	+/- 3,5
Gustina	g/ml	9,8	6,68	4,8	6,24	6,49	5,72
Elektronska konfiguracija		(Xe)4f145d106s2p3	(Kr)4d105s2p3	(Ar)3d104s2p4	(Kr)4d105s2p4	(Kr)4d25s2	(Ar)3d104s2p3
Tačka topljenja	K	544,52	904	494	722,65	2125	1081
Pritisak tačke topljenja	atm	1	1	1	1	1	28
Tačka klučanja	K	1837	1860	958	1261	4682	876
Elektronegativnost		2,02	2,05	2,55	2,1	1,33	2,18
Toplota isparavanja	KJ/mol	104,8	77,14	37,7	52,55	58,2	34,76
Toplota topljenja	KJ/mol	11,3	19,87	6,694	17,49	16,9	-
Električna provodljivost	E6/(ohm)	0,00867	0,0288	1,00E-12	2,00E-06	0,0236	0,0345
Toplotna provodljivost	W/(cmK)	0,0787	0,243	0,0204	0,0235	0,227	0,5
Specifični toplotni kapacitet	J/(molK)	0,12	0,21	0,32	0,2	0,27	0,33
		7,289	8,641	9,752	9,009	6,84	9,81
Atomska masa	ml-mol	21,3	18,23	16,45	20,5	14,1	13,1
Atomski radijus		1,63	1,53	1,22	1,42	2,16	1,33
		1,46	1,4	1,16	1,36	1,45	1,2
Kristalna struktura		rhombohedral	rhombohedral	hexagonal	hexagonal	hexagonal	rhombohedral
		acidic	acidic	acidic	acidic	amphoteric	acidic
Godina kada je otkriven		1753	1700	1817	1782	1789	1649
Boja		silver-white or reddish	silver white	blueish	silver white	silver gray	gray
		16777215	16777215	16777088	16777215	16777215	12632256

Osobina	Jedinica	Bi	Sb	Se	Te	Zr	As
Rastvorljivost u hladnoj vodi	g/100 m	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble
Rastvorljivost u toploj vodi	g/100 m	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble	insoluble
Magnetna osetljivost	E-6 cgs	(s) -280.1, (l) -10.5	(s) -99.0(293), (l) -2.5(293)	(s) -25.0, (l) -24.0(900)	(s) -39.5, (l) -6.4	-122.0(293), 119.0(90)	-5.5, -23.7, 23.0
		0,946	1,07	2,02067	1,9708	0,426	0,81
Jonski radijusi u kristalima		(+3); 6; 1.03	(+3); 6; 0.76	(-2); 6; 1.98	(-2); 6; 1.07	(+4); 8; 0.84	(+3); 6; 0.58
Jonski radijusi u kristalima		(+5); 6; 0.76	(+5); 6; 0.60	(-4); 6; 0.50	(+4); 6; 0.97		(+5); 4; 0.34
Jonski radijusi u kristalima				(-6); 4; 0.50	(-6); 6; 0.56		(+5); 6; 0.46
Jonski radijusi u kristalima				(+6); 6; 0.42			
Jonski radijusi u kristalima							
Jonski radijusi u kristalima							
Jonski radijusi u kristalima							
Parametar rešetke	a	a 0.47460, b 0.6674 c 0.605, d -, e -, z 0.3800	a 0.45067, b 0.2992, c 0.3376, d 0.556	c 0.43659	a 0.44566, b 0.469, c 0.3002	a 0.32316, b 0.36090, v 0.5036	
Parametar rešetke	b	a -, b 0.6117 c 0.42, d -, e -, z -	a -, b -, c -, d 0.404	-	-	-	-
Parametar rešetke	c	a -, b 0.3304 c 0.465, d -, e -, z -	a -, b -, c 0.5341, d 0.422	c 0.49537	a 0.59264, b -, c -	a 0.51475, b -, v 0.3109	
		0,0085	0,2	0,05	0,001	165	
		0,00002	0,00024	0,0002	0	0,00003	
		7,4	6,6	3,77	5,5	17,9	
		cry 0, gas 207.1	cry 0, gas 262.3	cry 0, gas 227.1	cry 0, gas 196.7	cry 0, gas 608.8	
		gas 168.2	gas 222.1	gas 187.0	gas 157.1	gas 566.5	
		cry 56.7, gas 187.0	cry 45.7, gas 180.3	cry 42.4, gas 176.7	cry 49.7, gas 182.7	cry 39.0, gas 181.4	
		cry 25.5, gas 20.8	cry 25.2, gas 20.8	cry 25.4, gas 20.8	cry 25.7, gas 20.8	cry 25.4, gas 26.7	
			11			5,7	

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Мр Емина Д. Пожега _____

Број индекса _____ 23/2016 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација монокристала бизмута и телура допираних селеном,

цирконијумом и арсеном

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Бору, ___ 24.1.2018 _____

PRILOG 5

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Мр Емина Д. Пожега

Број индекса 23/2016

Студијски програм металуршко инжењерство

Наслов рада Синтеза и карактеризација монокристала бизмута и телура допираних селеном, цирконијумом и арсеном

Ментор проф. др Саша Марјановић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Бору, _____ 24.1.2018 _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Синтеза и карактеризација монокристала бизмута и телура допираних селеном, цирконијумом и арсеном

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Бору, _____ 24.1.2018. _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.