

# RAST KRISTALA $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$ BRIDŽMAN POSTUPKOM

## GROWTH OF $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$ CRYSTAL BY BRIGMAN PROCESS

Emina Požega<sup>1</sup>, Danijela Simonović<sup>1</sup>, Saša Marjanović<sup>2</sup>, Milenko Jovanović<sup>1</sup>,  
Slađana Krstić<sup>1</sup>, Miomir Mikić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, <sup>2</sup>Tehnički fakultet u Boru

### Izvod

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. U radu su opisana stečena iskustva u sintezi monokristala bizmut telurida dopiranog Zr Bridžman postupkom. Pri spajanju bizmuta i telura u stehiometrijskom odnosu sa formulom  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , dobili smo visokokvalitetni monokristal p-tipa koji ima veliku koncentraciju nosioca naelektrisanja i pokretljivost ( $\rho \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  i  $\mu = 10^3 \text{ cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ ). To je dovelo do poboljšanja faktora kvaliteta ZT. 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  $300^\circ\text{C}$  što potvrđuje da čak i mala količina cirkonijuma utiče na termoelektrične osobine ovog monokristala i dovodi do mogućnosti primene ovih materijala i na visokim temperaturama.

**Ključne reči:** ušteda energije, energetska efikasnost, termoelektrični materijali, rast, monokristal bizmut telurida, Bridžman postupak

### Abstract

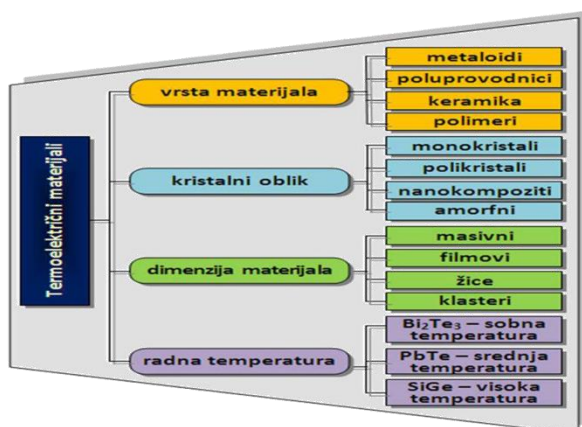
Global warming due to the use of fossil fuels and energy prices are major problems in today's world. For this reason, there is increasing interest in thermoelectric materials that can be used to convert waste heat into electricity. The paper describes the experience gained in the synthesis of bismuth telluride single crystal doped with Zr by Bridgman process. When coupling bismuth and tellurium in a stoichiometric relationship with the  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  formula, we obtained a high-quality p-type single crystal having high charge carrier concentration and mobility ( $\rho \approx 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  and  $\mu = 10^3 \text{ cm}^2 \text{Vs}^{-1}$ ). This has led to an improvement in the quality factor ZT. For the  $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$  single crystal, the value of the quality factor  $Z = 1.22 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  at  $300^\circ\text{C}$  was obtained, confirming that even a small amount of zirconium affects the thermoelectric properties of this single crystal and leads to the possibility applications of these materials even at high temperatures.

**Key words:** energy saving, energy efficiency, thermoelectric materials, growth, bismuth telluride single crystal, Bridgman process

### Uvod

Toplotna energija je jedan od oblika energije prisutne u okolini. 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. 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.



Сл. 1.

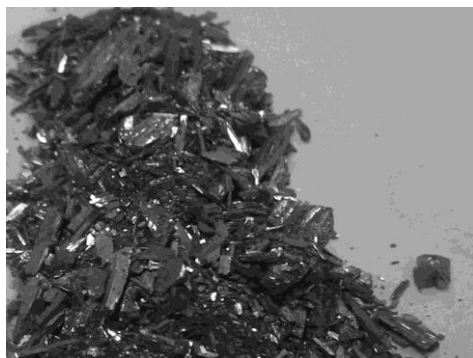
Сл. 2 .Слика 1. Podela termoelektričnih materijala

Na slici 1 data je podela termoelektričnih materijala prema vrsti materijala, kristalnom obliku, dimenzijama materijala i radnoj temperaturi.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  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 elektrohemijским uređajima kao što su toplotne pumpe, infracrveni senzori i fotonaponske ćelije visoke efikasnosti [1]. Termoelektrične osobine  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  karakteriše bezdimenzioni factor kvaliteta  $ZT$ . Monokristale je moguće načiniti na više načina. Bridžman-ov postupak je najjednostavnija i najjeftinija metoda izrade monokristala poluprovodničkih, provodnih i dielektričnih materijala [2]. Metoda Bridžman-a (Percy Williams Bridgman, američki fizičar, 1882–1961) je metoda rasta kristala iz rastopa. Na prvi pogled može izgledati da je vrlo jednostavno dobiti monokristal kristalizacijom iz rastopa. Dovoljno je zagrevati supstancu iznad tačke topljenja, rastopiti je i ohladiti. Ako ne preduzmemo posebne mere, u najboljem slučaju dobićemo polikristalni uzorak. U zavisnosti od brzine hlađenja može se dobiti i amorfno telo. Da bi se razvio jedan pojedinačni kristal, monokristal, sporo hlađenje nije dovoljno. Potrebno je prvo ohladiti jedan mali deo rastopa i dobiti "klicu" kristala u rastopu, a zatim uzastopno vršiti hlađenje rastopa oko "klice", omogućavajući kristalu da se proširi kroz preostali rastop. 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 [3-6].

## EKSPERIMENTALNI DEO

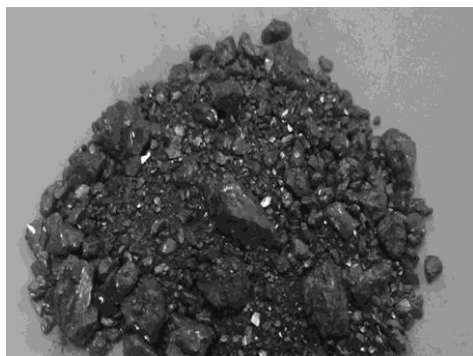
Za sintezu monokristala kao polazni materijali, korišćeni su spektroskopski čisti materijali (5N i 6N). Telur (Sigma – Aldrich, 99.999%), antimon (Koch Light Laboratories LTD, 99.9999%), bismut (Sigma – Aldrich, 99.999%), selen (Alfa Aesar, 99.999%) i cirkonijum (KEFO, 99.98%) uzimani su u određenoj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



*a) telur*



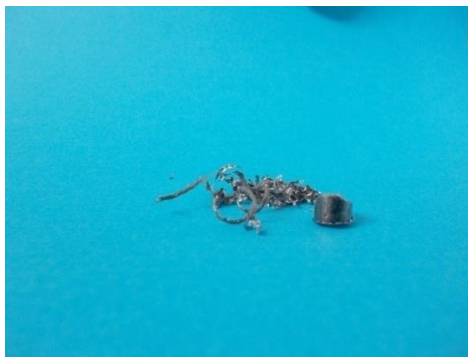
*b) antimon*



*c) bizmut*



*d) selen*



e) cirkonijum

*Сл. 3. Slika 2. Polazni materijal za sintezu monokristala*

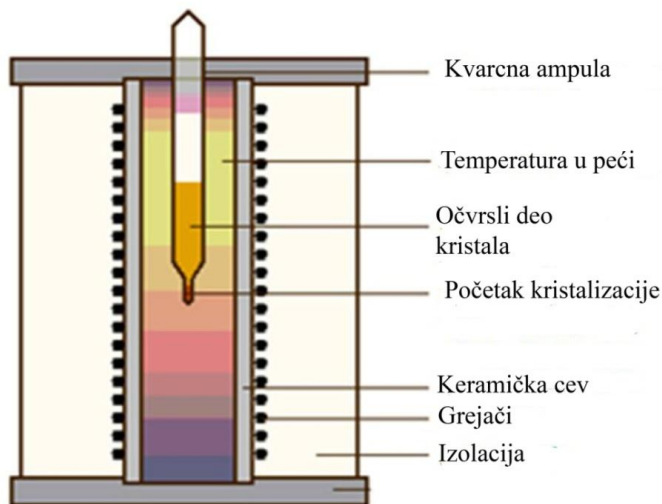
*Сл. 4.*

Monokristalni uzorak p tipa,  $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$  sintetisan je Bridžman postupkom u Srpskoj Akademiji Nauka i Umetnosti u Beogradu (SANU). Rast kristala Bridžman postupkom ostvaren je u zatvorenoj kvarcnoj ampuli pod pritiskom od  $10^{-5}$  Pa (slika 3). Pre početka same sinteze bilo je potrebno pripremiti kvarcnu ampulu. Jedan kraj kvarcne ampule je bio 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.

Pre početka rasta monokristala čvrsti sastojci su rastapani 72 h na temperaturi od  $810^{\circ}\text{C}$ , da bi nakon toga započelo kretanje ampule ka „hladnijoj“ oblasti peći. Zatim je ampula bila na stabilnom temperaturnom gradijentu 14 dana. Potom se hladila prirodnim putem do sobne temperature. Brzina rasta kristala bila je  $2.2 \text{ mmh}^{-1}$ , a konačna dužina kristala iznosila je 8 cm. Uređaj za dobijanje kristala Bridžman metodom sastoji se iz nekoliko radnih delova (slika4): keramičke cevi, izolacije, grejača i kvarcne ampule.



Slika 3. Dopirani monokristal bizmut telurida



Slika 4. Rast kristala Bridžman metodom

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 ( $0.8-1.5 \text{ mmh}^{-1}$ ). 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 [7]. 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 process 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. Nakon sinteze monokristala uzorci su prani u aceton i ostavljani da se suše. Uzorci kružnog poprečnog preseka sečeni su sa ingota karborundum diskom. Dobijeni uzorci su na kraju mehanički polirani dijamantskim prahom veličine zrna 3  $\mu\text{m}$ , sve dok se nije dobila ogledalasto sjajna površina. Na taj način se vršila priprema uzoraka za karakterizaciju.

## ZAKLJUČAK

U okviru istraživanja ostvaren je značajan naučni doprinos u oblasti primene bizmut telurida kao termoelektričnog materijala i cirkonijuma kao njegovog dopanta. Izvršena je uspešna sinteza monokristala  $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$  p tipa dobijenog Bridžman postupkom.

Naučni i praktični značaj ovih istraživanja se ogleda u sledećem:

- Poboljšanju osobina monokristala bizmut telurida dopiranjem cirkonijumom.
- Uspešnu sintezu monokristala bizmuta i telura dopiranih cirkonijumom. S tim u vez imonokristal  $\text{Bi}_{10.17}\text{Sb}_{30.72}\text{Zr}_{0.35}\text{Te}_{58.28}\text{Se}_{0.48}$  dobijen je Bridžman postupkom u Srpskoj Akademiji Nauka i Umetnosti u Beogradu.

## ZAHVALNOST

*Istraživanja predstavljena u ovom radu su urađena uz finansijsku podršku Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, u okviru finansiranja naučnoistraživačkog rada u Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor, prema ugovoru br. 451-03-9/2021-14/200052.*

## LITERATURA

- [1] Bhakti J., Dimple S., Ravindra N. M. Transport Property Measurements in Doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Single Crystals Obtained via Zone Melting Method. Journal of electronic materials, 44 (6) (2015), 1509
- [2] Nilolić P. Elektrotehnički materijali, Elektrotehnički fakultet Beograd, 1980.
- [3] Luković D. Uticaj dopiranja niklom na optička, transportna i neka toplotna svojstva olovo-telurida, magistarska teza, Beograd 2005.
- [4] Spasojević Ž., Popović Z. V. Elektrotehnički i elektronski materijali, Beograd, 1995.
- [5] 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.