

Ispitivanje termoelektričnih svojstava anataze na visokim temperaturama

Šimić, Ante

Master's thesis / Diplomski rad

2021

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Science / Sveučilište u Splitu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:166:355179>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-04**

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Science](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
PRIRODOSLOVNO MATEMATIČKI FAKULTET

DIPLOMSKI RAD

**Ispitivanje termoelektričnih svojstava
anataze na visokim temperaturama**

Ante Šimić

Split, prosinac 2021.

*Ovaj rad posvećujem ljudima koji su uvijek bili uz mene, svojim roditeljima
Veselku i Jagodi*

Od srca se zahvaljujem svom mentoru prof. dr. sc. Anti Bilušiću za ukazano povjerenje, svu pomoć pri izradi ovog rada I sveobuhvatnu podršku prilikom studiranja. Bez Vas, ovaj rezultat ne bi bio moguć.

Zahvaljujem se I asistentici mr. sc. Josipi Šćurli na bezbrojnim uputstvima, pomoći pri izradi, kao I pristupu za korištenje njenih alata i uradaka.

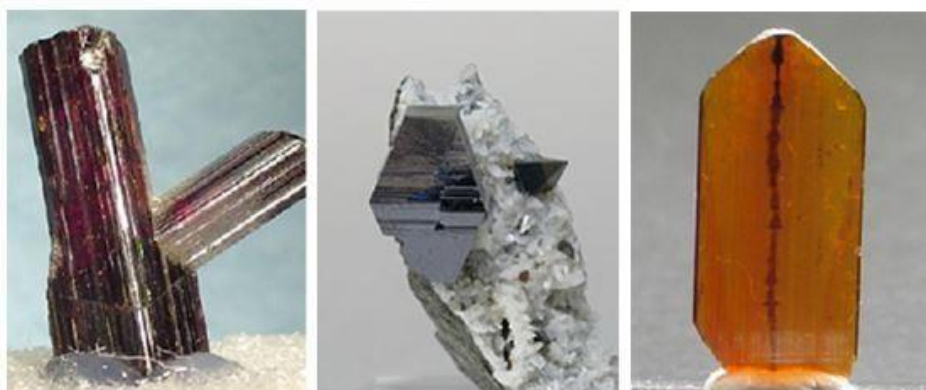
Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. Uvod..... | 1 |
| 2. Mjerenje električnog otpora i termostruje anataze | 4 |
| 2.1 Laboratorijska aparatura | 4 |
| 2.1.1 Peć | 4 |
| 2.1.2 Nosač uzorka sa glavom..... | 5 |
| 2.1.3 Termočlanak E tipa | 7 |
| 2.2 Termostruja i Seebeckov efekt | 10 |
| 2.3 LabVIEW programski paket..... | 15 |
| 2.4 Metoda mjerenja | 17 |
| 2.4.1 Metoda mjerenja otpora anataze | 19 |
| 2.4.2 Metoda mjerenja termostruje anataze | 22 |
| 3. Rezultati mjerenja i diskusija..... | 27 |
| 4. Zaključak..... | 30 |
| 5. Literatura..... | 31 |

1. Uvod

Titanijev dioksid (TiO_2) je poluvodič širokog zabranjenog pojasa (eng. *band gap*) koji ima primjene u širokom spektru područja, od fotokatalizatora do primjene u energetskej pohrani (solarne ćelije – DSSC,...). Niska toksičnost, gotovo nepostojeća, te velike količine titana u prirodi, uvelike su utjecali na potražnju i posezanje znanstvenika za istraživanjem spojeva sa titanom. Tijekom proteklih nekoliko desetljeća, nekoliko pristupa je razvijeno za modifikaciju i poboljšanje svojstava promatranog TiO_2 spoja, između ostalog to su: smanjenje veličina čestica do nanoskale (prah), kontrola njihove morfologije te dopiranje heteroatomima¹ s ciljem unaprijeđenja elektronske strukture te strukturalnih svojstava.

Povijesno, 1791. godine Wiliam Gregor je otkrio titanijev dioksid u crnom magnetičnom pijesku u Cornwall-u (Engleska). 1795. Martin H. Klaproth je izolirao oksid od titana u Mađarskoj, no usprkos tome, prva komercijalna upotreba u obliku titanij dioksid pigmenata započela je tek 1920-tih. Sa ovim saznanjima nameće se pitanje, zašto istraživati poluvodički materijal koji je poznat već više od 200 godina? Razlog je taj što se razumijevanje i kontrola materijala i njegovih svojstava kroz period ne događa odjednom, već u koracima i u skladu sa tehnologijom i novim zahtjevima. Iz tog razloga nastaju i ispitivanja u ovom radu, sve u cilju što bolje manipulacije materijalom ili njegovim svojstvom/ima u obliku nekog produkta ili alata. Općenito postoje tri minerala titanij dioksid kompozicije, a to su: rutil, brukit i anataza; i prikazani su na **Slici 1.1**.



Slika 1.1: Minerali tri polimorfna stanja titanij dioksida (TiO_2); Rutil, Anataza i Brukit (s lijeva na desno). Slika preuzeta sa Google pretraživača

¹ Heteroatomi – U organskoj kemiji su oni atomi koji nisu ugljik(C) ili vodik(H). Najčešći su: dušik(N), kisik(O), sumpor(S), fosfor(P), brom(Br), ...

Velika prednost u primjenama titanij dioksida je ta što je titan deveti najzastupljeniji (količinski) element na Zemlji, što znači da su bilo kakvi produkti nastali od njega relativno jeftini (točnije je reći da nisu skupi kao neki drugi, rjeđi, materijali). U izrazito jednostavnoj uporabi koristi se kao bojilo za boje, u kremama za zaštitu od sunca, kozmetici. No zbog svojih izraženih optičkih svojstava, koristi se kao izvrstan fotokatalizator. Naime, kada je izložen sunčevoj svjetlosti, elektroni se pobude i mogu razdvojiti organske spojeve u svojoj blizini. Ova karakteristika ga čini mogućom zamjenom za trenutne pročišćivače vode.

Osim fotokatalitičkih svojstava, titanij dioksid je jako interesantan zbog svojih elektroničkih svojstava. Izumom DSSC (orig. eng. naziv je **Dye-Sensitized Solar Cell**) fotonaponskih solarnih ćelija, poznatih i kao *Graetzel ćelije*, uvelike je porasla popularnost u istraživanjima spojeva titanij dioksida. Ovdje se ekstrakcija foto-generiranih naboja događa preko nanočestica TiO_2 . [1]

Nadalje, ovaj spoj je testiran u svrhu izrade memristora² čiji je princip rada zasnovan na rapidnoj i reverzibilnoj promjeni otpornosti usljed narinutog napona. Ovakav element bio bi 2-izlazni uređaj (za razliku od 3-izlaznog MOSFET-a) i omogućavao bi nižu potrošnju energije i jednostavniju arhitekturu za integrirane krugove. [1]

Dodatno, postoje teorije prema kojima bi TiO_2 bio idealan nosioc magnetskih iona i služio kao DMS (eng. **D**ilute **M**agnetic **S**emiconductor) – poluvodič dopiran atomima tranzicijskih metala. Rješenje toga bi predstavljalo ujedinjenje poluvodičke tehnologije i svih prednosti spintroničkih informacijskih tehnologija. [1]

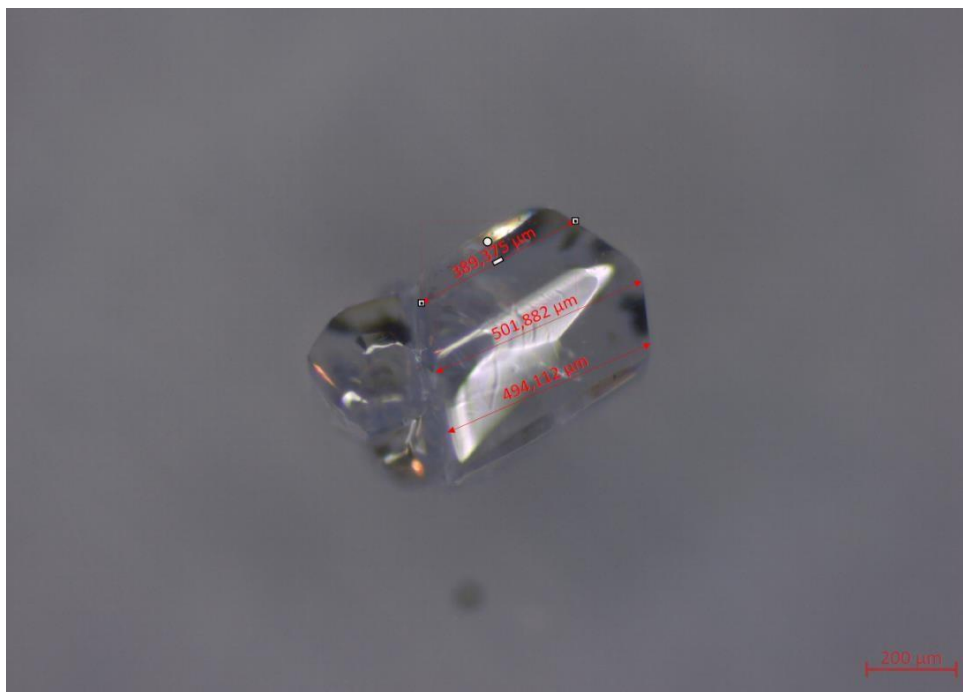
Anataza, prirodni mineral, je jedan od polimorfa TiO_2 kojeg ćemo eksperimentalno obrađivati u ovom radu. Eksperiment je dizajniran za mjerenje otpora i termostruje, na Prirodoslovno matematičkom fakultetu u Splitu, a sve u svrhu boljeg razumijevanja svojstava ovog važnog minerala. Kroz sljedeća poglavlja opisan je eksperimentalni dio, te su protumačeni dobiveni rezultati.

² Memristor – Elektronički memorijski uređaj sa svojstvom da mu otpor (eng. resistor) može biti programiran, te posljedično i pohranjen, memoriran (eng. memory).

Također, na **slikama 1.2(a)** i **1.2(b)** prikazana je testirana anataza sa pripadajućim dimenzijama fotografirana optičkim mikroskopom sa dvije strane.



Slika 1.2 (a): Testni kristal anataze sa dimenzijama. Fotografirano u laboratoriju PMFST-a optičkim mikroskopom



Slika 1.2 (b): Testni kristal anataze sa dimenzijama. Fotografirano u laboratoriju PMFST-a optičkim mikroskopom

2. Mjerenje električnog otpora i termostruje anataze

Eksperiment se sastoji od 2 dijela: mjerenja otpora i mjerenja termostruje anataze. U nastavku ćemo opisati cijeli proces tog mjerenja, fiziku koja se nalazi iza pojave termostruje, kao i kompletnu laboratorijsku aparaturu korištenu u ovu svrhu.

2.1 Laboratorijska aparatura

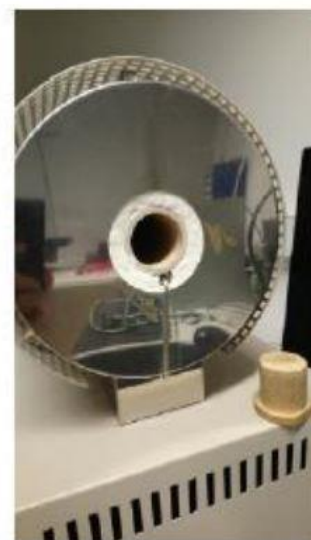
Sva korištena oprema za eksperiment već je bila postojeća na PMFST-u, te je, uz određene dodatke, uspješno poslužila za izvođenje ovih mjerenja.

2.1.1 Peć

Korištena peć je služila za postavljanje uzorka u željeni temperaturni raspon. Proizvođač je Carbolite Gero, tip MTF 12/38/250 i izrađena je tako da se u metalnom kućištu nalazi cilindar unutarnjeg promjera $d = 4\text{cm}$, postavljen horizontalno duž osi valjkastog oblika peći. Unutar tog cilindra postavlja se uzorak, a temperatura se regulira na dva načina: [3]

- Preko programatora na kućištu na kojem se nalaze tipke za regulaciju temperature vidljivoj na zaslonu koji se također nalazi na kućištu
- Putem računala na kojeg je moguće spojiti peć i enkapsulirati je kao dio većeg programa, opcija koja je korištena ovdje uz pomoć programskog paketa LabVIEW

Najviša temperatura koju ova peć može razviti je 1400K, sasvim dovoljno za naše područje mjerenja. Korištena peć prikazana je na **slici 2.1**.

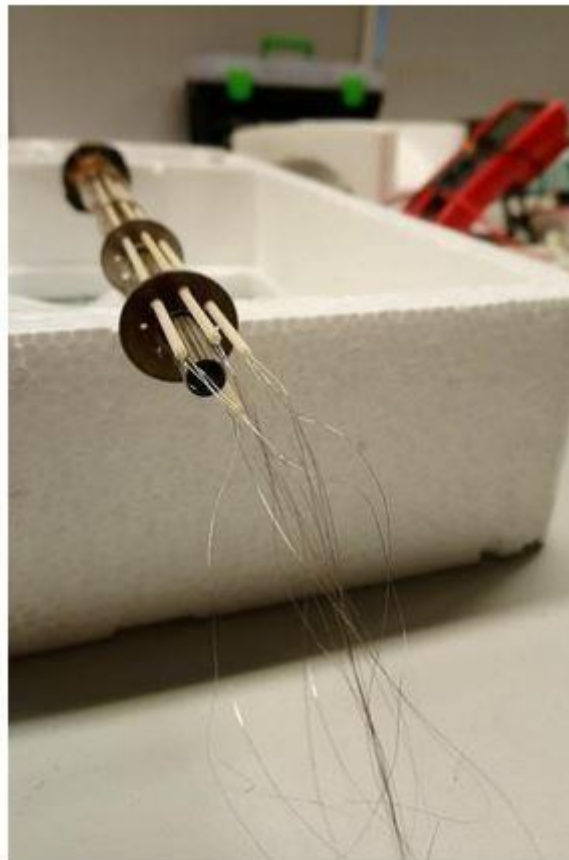


Slika 2.1: Carbolite Gero MTF 12/38/250 peć sa Eurotherm programatorom. Slika preuzeta iz ref. [3], fotografirano u laboratoriju PMFST-a.

2.1.2 Nosač uzorka sa glavom

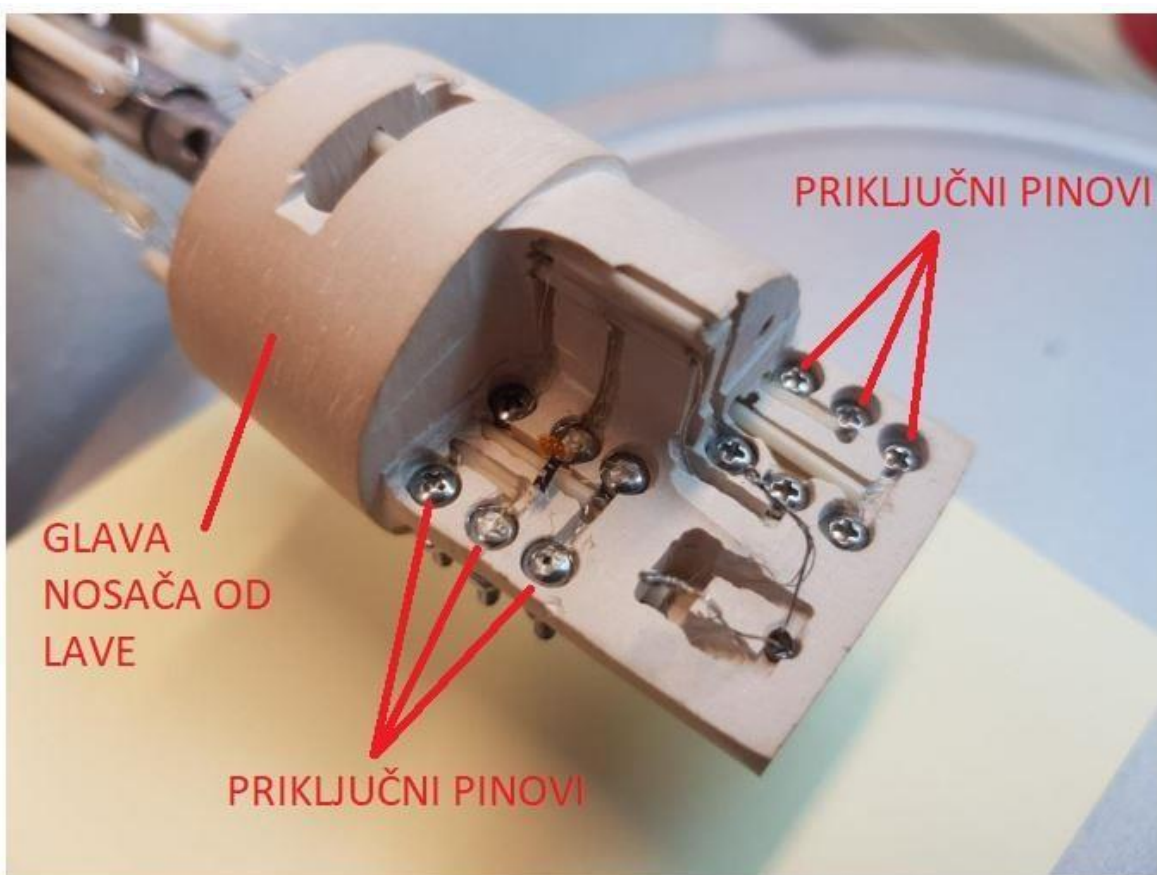
Nosač uzorka je metalna cijev sa duljinom 42 cm i sa promjerom $d = 1.5$ cm. Oko te cijevi se nalaze manje keramičke cijevi unutar kojih se nalaze vodiči struje sa glave, na koju se postavlja i spaja željeni uzorak. Te žice (vodiči) vode struju na tzv. razvodnu kutiju preko koje se spajaju mjerni instrumenti sa uzorkom.

Keramičke (Al_2O_3) cijevi (ima ih 4) imaju svaka po 6 probušenih tunela (1 kroz središte cijevi i 5 okolnih). Kroz te tunele provučeno je 16 žica od platine debljine $100\ \mu m$, a ta postava prikazana je na **slici 2.2**: [3]



Slika 2.2: Nosač sa keramičkim cijevima kroz koje su provučeni vodiči od platine. Slika preuzeta iz ref. [3], fotografirano u laboratoriju PMFST-a.

Glava nosača uzorka oblika je valjka i izrađena je od tzv. *Lave* (vrsta keramike) promjera je $d = 3.5 \text{ cm}$ i kroz nju su provučeni vodiči od platine, keramičkim cijevima, spomenuti ranije. Te cijevi su zalijepljene posebnim cementom za glavu nosača uzorka. Vodiči su dalje spojeni na "pinove" gdje se spajaju elementi koji se koriste prilikom mjerenja sa računalom za kontrolu (vidjeti u nastavku na shematskom prikazu eksperimenta). [3] Glava nosača uzorka prikazana je na **slici 2.3** u nastavku, na kojoj su označeni navedeni dijelovi glave, a može se vidjeti i mjesto u rubu bez pinova koje je predviđeno za postavljanje termometra (u našem eksperimentu smo taj prostor iskoristili kao mjesto za postavljanje različitih uzoraka na kojima se može mjeriti termostruja – više u nastavku).



Slika 2.3: Glava nosača uzorka sa označenim elementima. Slika preuzeta iz ref. [3], fotografirana u laboratoriju PMFST-a.

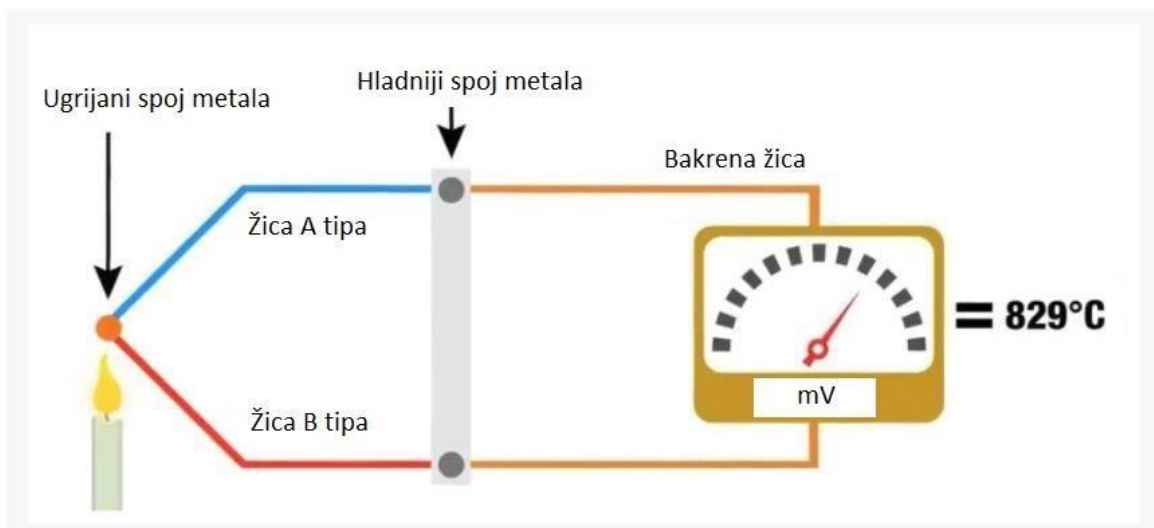
Sa **Slike 2.3** vidimo da je glava predviđena da vrši mjerenje za dva uzorka odjednom, svakom pripada po 6 "pinova". "Pinovi" su ustvari metalni vijci na koje je omotana pojedina platinska žica (vodič), koji su zatim smješteni u predviđene šupljine u samoj glavi nosača.

[3] Na te pinove se vodiči sa uzoraka, termočlanaka, termometara i sl. lijepe tzv. **srebrnom pastom (DuPont 4929)** – iznimno vodljivom vezivnom kompozicijom materijala [4].

2.1.3 Termočlanak E tipa

Termočlanak, općenito, je senzor koji mjeri temperaturu. Sastavljen je od dva različita metala spojena na jednom kraju u jednu vodljivu žicu. Kada se spoj ta dva metala grijeje ili hladi, generira se razlika potencijala koja se može predočiti iznosom temperature. Termočlanak je jednostavan, robustan i relativno jeftin temperaturni senzor koji se koristi u širokom spektru temperaturnih mjernih procesa. [5]

Princip rada termočlanka je sljedeći: Kada su dvije žice različitih metala spojene na oba kraja i jedan njihov spoje se grijeje (ili hladi, svejedno je, važno je da se temperatura spoja mijenja), tada postoji kontinuiran tok struje koja teče u termoelektričnom krugu. Ako je ovaj krug odspojen na jednom kraju, napon (razlika potencijala) između odspojenih točaka je funkcija temperature spoja i kompozicije 2 metala. Taj napon se zove **Seebeckov napon (potencijal)**, dakle takvim postupanjem, grijanjem spoja, dolazi do generiranja razlike potencijala koja se može predočiti iznosom temperature. [5] Princip rada je prikazan i na **Slici 2.4**.



Slika 2.4: Princip rada termočlanka. Slika preuzeta iz ref. [5]

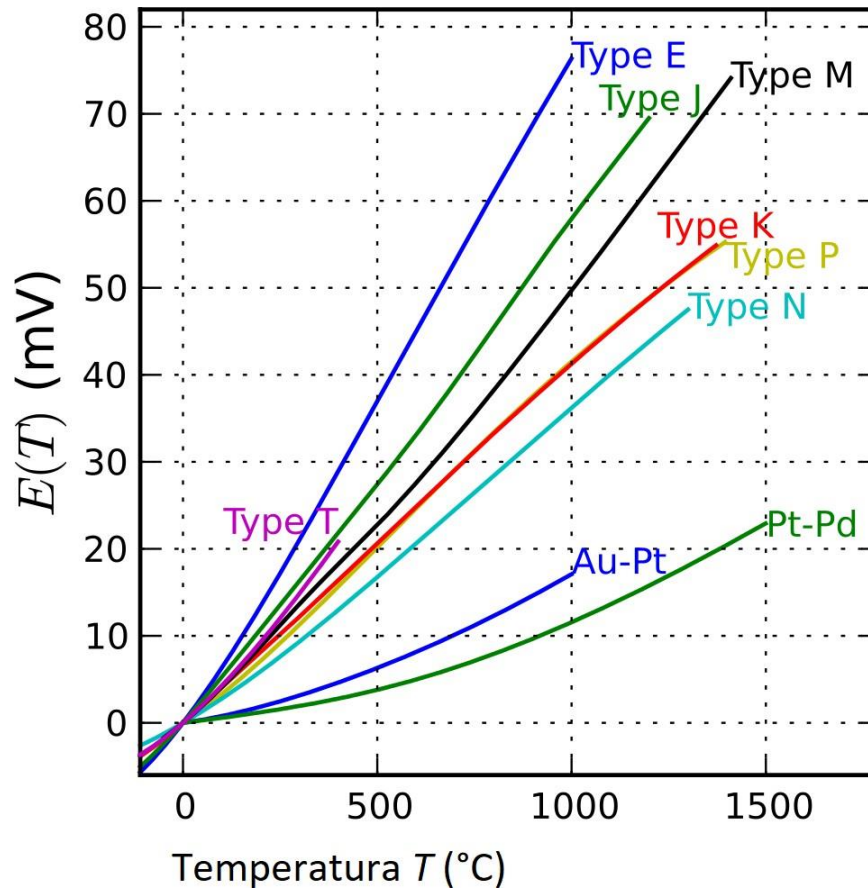
U ovom radu koristimo **termočlanak E tipa**, odnosno 2 takva termočlanka (sa 2 spojne točke – shema na **Slici 2.15**) oblika **konstantan – kromel - konstantan**. Tip E termočlanak izrađen je od spoja "pozitivne" žice čiji je sastav 90% nikla i 10% kroma, a poznata je kao **kromel** (eng. Chromel); te od "negativne" žice čiji je sastav 95% nikla, 2% aluminij, 2% mangana i 1% silicija, a ovaj sastav je poznat po imenu **konstantan** (eng. Constantan). [6]

Razlozi korištenja ovakvog dvostrukog termočlanka E tipa su: broj dobivenih vodiča koji se spajaju na pinove glave nosača uzorka i taj što ovako mjerimo razliku temperatura između dvije točke, što nam je parametar kod mjerenja termostruje. Dakle, ovakvim spojem dobijemo sveukupno 2 žice koje treba spojiti na glavu, dok bismo sa dva odvojena termočlanka (koji su nam potrebni za ovo mjerenje) dobili sveukupno 4 žice za spajanje na pinove glave nosača uzorka. Ostalo je potpuno isto, da li sa ove 2 spojne točke mjerimo temperaturu dva različita područja (onoga sa dodanim grijačem i onog područja bez grijača – detalji u potpoglavlju 4.4), ili da zasebno napravimo 2 termočlanka Kromel-Konstantan koji će u svakom od područja mjeriti svoje temperature – rezultat bi bio isti.



Slika 2.5: Prikaz 2 spojena **termočlanka E tipa** prilikom montaže eksperimenta. Fotografirano na PMFST-u

Temperaturni raspon u kojem termočlanak E tipa može raditi je od -270°C do $+740^{\circ}\text{C}$, a ovaj i ostali termočlanci tj. njihova ovisnost generiranog napona o temperaturi prikazana je na **Slici 2.6**.



Slika 2.6: Ovisnost generirane EMS o temperaturi za različite tipove termočlanaka u visokotemperaturnom području. Slika preuzeta iz ref. [7]

2.2 Termostruja i Seebeckov efekt

Rekli smo da prilikom grijanja spoja dva vodiča termočlanka dolazi do generiranja EMS – elektromotorne sile, što je rezultat **Seebeckova efekta**. Izraz kojim se računa ta generirana elektromotorna sila je određena izrazom:

$$\Delta V_{uzorka} = -S(T) \cdot \Delta T_{uzorka} \quad (2.1)$$

gdje je $S(T)$ temperaturno ovisna karakteristika materijala koja se zove **Seebeckov koeficijent** i na njemu ćemo zasnivati naše mjerenje. [7] Iznos mu ovisi o kristalnoj strukturi, nečistoćama i srednjoj temperaturi uzorka. Seebeckov efekt može nastati zbog više doprinosa raznih efekata, a dva primjera, usljed postojanja temperaturnog gradijenta, bi bila: **difuzija nosioca naboja i fononsko povlačenje**. [8]

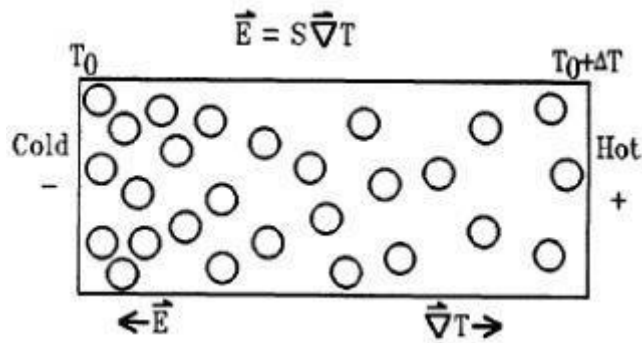
Za temeljito objašnjenje pojave Seebeckova efekta, promotrimo uzorak kojem se jedna strana drži na većoj temperaturi od druge. Tada se na tim krajevima javlja elektromotorna sila (EMS) uslijed temperaturnog gradijenta, a taj efekt se zove **Seebeckov efekt**.

Prvi od uzročnika generiranja razlike potencijala na uzorku, **difuziju elektrona** s toplijeg kraja uzorka na hladniji, možemo shvatiti na dva načina:

1. Dio elektrona na toplijem kraju, zbog veće temperature, imaju energiju veću od onih na hladnijem kraju, te na hladnijem kraju za njih postoje stanja s nižom energijom i njima je dozvoljeno gibanje na hladniji kraj.
2. Srednja energija elektrona na toplijem kraju je veća od one na hladnijem kraju, te duž vodiča postoji gradijent srednje energije elektrona. Uslijed toga na elektrone djeluje sila po x-osi (os duž uzorka):

$$F_x = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial x} \quad (2.2)$$

Ukoliko je gibanje elektrona dozvoljeno, oni će difundirati prema hladnijem kraju i tamo se akumulirati stvarajući razliku potencijala koja se protivi daljnjem akumuliranju. Ovo je prikazano na **Slici 2.7**.



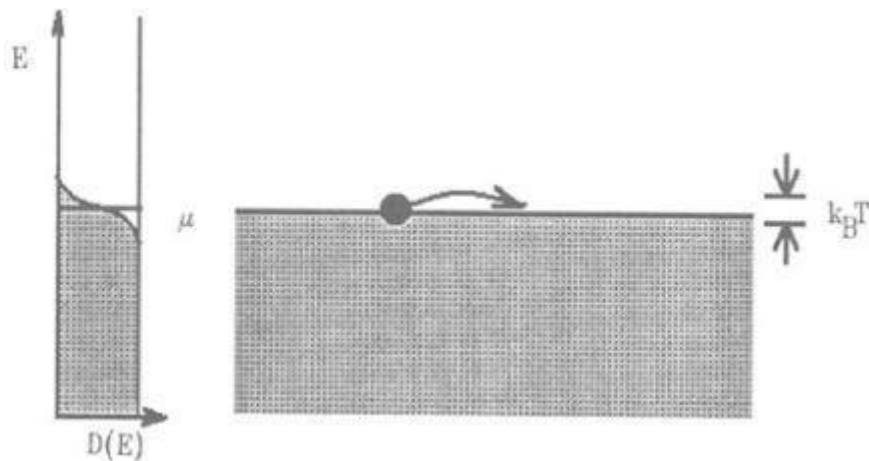
Slika 2.7: U prisutnosti temperaturnog gradijenta, postoji gradijent gustoće stanja koji nastaje zbog činjenice da se nosioci naboja koji napuštaju stranu sa višom temperaturom ($T_0 + \Delta T$) gibaju većom brzinom nego oni koji napuštaju stranu sa nižom temperaturom (**difuzija**). U ovom slučaju nosioci naboja su elektroni, a električno polje je suprotnog smjera od temperaturnog gradijenta. Slika preuzeta iz reference [13]

Difuzijska ovisnost termostruje o temperaturi za metale i poluvodiče izvedena je koristeći definiciju: *Termostruja je mjera količine topline po jediničnom nosiocu naboja kroz temperatura nosioca naboja*, izrazom: [13]

$$S = \frac{\text{"količina topline" po jediničnom nosiocu naboja}}{T}$$

Termostruja metala:

Na **Slici 2.8** prikazan je graf ovisnosti gustoće stanja o energiji i zaposjednuta stanja za metal.



Slika 2.8: Gustoća stanja u ovisnosti o energiji; Dopuštena stanja u ovisnosti o poziciji za metale. Transport se događa putem nosioca naboja unutar $k_B T$ od $\mu \approx E_F$. Slika preuzeta iz ref. [13]

Ovdje smo uzeli ponašanje nosioca kao u elektronskom plinu sa temperaturom manjom od Fermijeve temperature. Iz definicije, "količina topline po jediničnom nosiocu", je $c_{el}T$ gdje je c_{el} specifični toplinski kapacitet podijeljen brojem elektrona – n . Specifični toplinski kapacitet metala je proporcionalan sa temperaturom i gustoćom stanja u Fermijevom nivou:

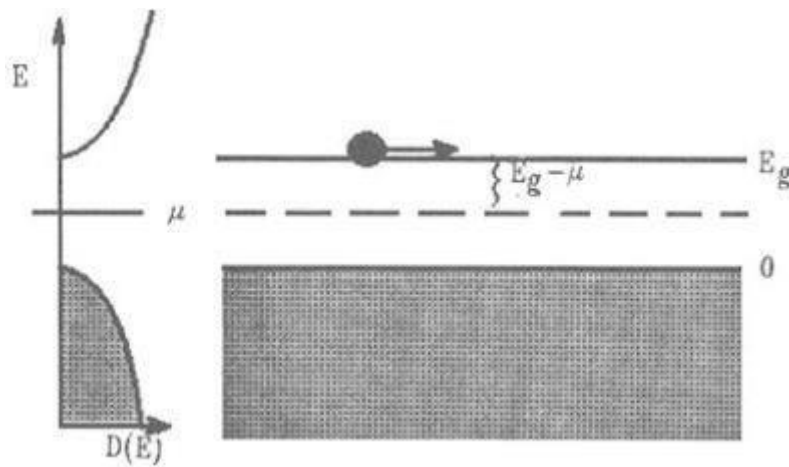
$$c_{el} = \frac{\pi k_B^2 T N(E_F)}{3n} \sim \frac{k_B^2 T}{E_F} \quad (2.3)$$

$$S \sim \frac{c_{el}}{q} \sim \frac{k_B}{e} \frac{k_B T}{E_F} \quad (2.4)$$

Prema tome krivulja termostruje metala opada sa padajućom temperaturom i iznosom je mala. Mnogo je manja od omjera $k_B/e \approx 87 \mu V/K$, termostruje klasičnog elektronskog plina. [13]

Termostruja poluvodiča:

Na **Slici 2.9** ilustriran je zabranjeni pojas (eng. *Band gap*) i transportni mehanizam u poluvodičima.



Slika 2.9: Gustoća stanja i dopuštena energetska stanja za poluvodiče. Transport se odvija iznad (ili ispod) energetske procjepa. Svaki nosioc prenosi veliku količinu topline $\sim E_g/2$ čak i kada $T \rightarrow 0$.

Slika preuzeta iz ref. [13]

U najjednostavnijem slučaju imamo samo jedan tip nosioca, npr elektrone u vodljivoj vrpci. Njihova energija je u principu $E_{procjepa}$. Toplina koju čestica nosi je razlika njezine energije i energije kemijskog potencijala $\mu \approx E_F$. [13]

$$'toplina' = \langle E - \mu \rangle \sim E_g - \mu \sim \frac{E_g}{2} \quad (2.5)$$

$$S \sim \frac{E_g/2}{eT} \sim \frac{k_B}{e} \frac{E_g}{2k_B T} \quad (2.6)$$

Dakle termostruja je obrnuto proporcionalna sa temperaturom za poluvodiče. Također, veća je iznosom od one metala (veća je od $87\mu\text{V/K}$) i raste sa smanjenjem iznosa temperature.

Posebno je važno u poluvodičima uzeti u obzir uloge više nosioca naboja, jer u slučaju instrinzičnog poluvodiča broj elektrona mora biti jednak broju šupljina. Uzevši u obzir i ovo, izraz za termostruju postaje: [13]

$$S = \frac{k_B}{e} \left\{ \frac{b-1}{b+1} \frac{E_g}{k_B T} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_e}{m_h} \right\} \quad (2.7)$$

Gdje je:

$$b = \frac{\mu_e}{\mu_h} \quad (2.8)$$

Tu su $\mu_{e,h}$ i $m_{e,h}$ pokretljivosti i efektivne mase elektrona i šupljina. Obzirom na sličnosti termostruje i entropije moglo bi se očekivati da termostruja ide u nulu kako $T \rightarrow 0$. No, ako nema nosioca naboja tada entropija ne igra ulogu u tome. Pravi zahtjev za valjanost III. zakona termodinamike je: [13]

$$\sigma S \xrightarrow{T \rightarrow 0} 0$$

Općenito, Seebeckov koeficijent poluvodiča opada sa porastom koncentracije slobodnih nosioca naboja (elektrona ili šupljina – gornji izrazi **2.6** i **2.7** pokazuju samo ovisnost o T) što je dobro utvrđeno eksperimentalno i može biti opisano Mott-Boltzmannovim formalizmom sa energetske nezavisnim raspršenjem nosioca naboja. [14]

Seebeckov koeficijent predviđen teorijom za metale i degenerirane poluvodiče sa paraboličnim procjepom i energetski nezavisnim raspršenjem nosioca naboja ovisi o koncentraciji nosioca (elektrona i šupljina), n , kao i o efektivnoj masi, m^* , kao: [14]

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} \quad (2.9)$$

U nekim materijalima utjecaj efektivne mase na Seebeckov koeficijent je značajan i njegovo određivanje je od iznimne važnosti za bolje razumijevanje termo-električnih materijala. [14]

Drugi primjer uzročnika pojave termostruje, **fononsko povlačenje**, je pojava kada se fononi gibaju rešetkom uzurpirajući ju. Fononi se gibaju suprotno od smjera temperaturnog gradijenta i gube zalet interakcijom sa elektronima (ili drugim nosiocima naboja) i nesavršenostima unutar rešetke. Ako je fonon-elektron interakcija dominantna, fononi će gurati elektrone na kraj uzorka gubeći zalet i doprinoseći tako termoelektričnom polju. Ovo se događa na temperaturama: [8]

$$T \approx \frac{1}{5} \theta_D$$

Na nižim temperaturama, manje ih je pa je i manja uzurpacija rešetke, dok pri većim temperaturama gube zalet u fonon-fonon raspršenjima. Ovaj efekt se uzima u obzir pri temperaturama blizu sobne temperature (iako veće od $\frac{1}{5} \theta_D$) jer je tada iznosom blizu efektu

difuzije nosioca naboja. Dakle u našem mjernom području, efekt **fononskog povlačenja je zanemariv**. [8]

U literaturi je izvedena ovisnost Seebeckova koeficijenta o temperaturi za efekt fononskog povlačenja: [13]

$$\frac{k_B}{q \rho} \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad \text{za niske T} \quad (2.10)$$

$$\frac{k_B}{q \rho} \left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad \text{za visoke T} \quad (2.11)$$

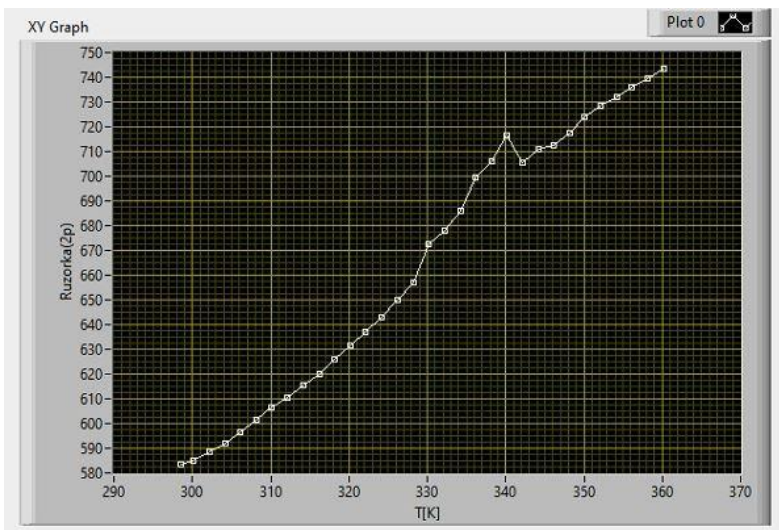
Prema izrazu **2.11** vidljivo je da za visoke temperature, kao u našem mjernom području, ovaj utjecaj **ne doprinosi termostruji**.

2.3 LabVIEW programski paket

LabVIEW (skraćenica od *L*aboratory *V*irtual *I*nstrument *E*ngineering *W*orkbench) je grafički programski jezik koji koristi ikone (blokove) umjesto linija koda za kreiranje programa (aplikacije). Ti programi se zovu virtualni instrumenti (eng. *Virtual Instruments*) – VI-jevi zbog toga što njihove operacije imitiraju fizikalne instrumente, kao npr. osciloskope, multimetre itd. Svaki VI koristi funkcije koje manipuliraju ulaznim vrijednostima od korisničkog sučelja ili nekog drugog izvora, te prikazuje te informacije ili ih miče u druge datoteke ili računala. LabVIEW koristi podatkovno-protočno programiranje, gdje tok podataka kroz čvorove na blok dijagramima određuje izvršavanje naredbi VI-jeva i funkcija. VI sadrži tri komponente: [12]

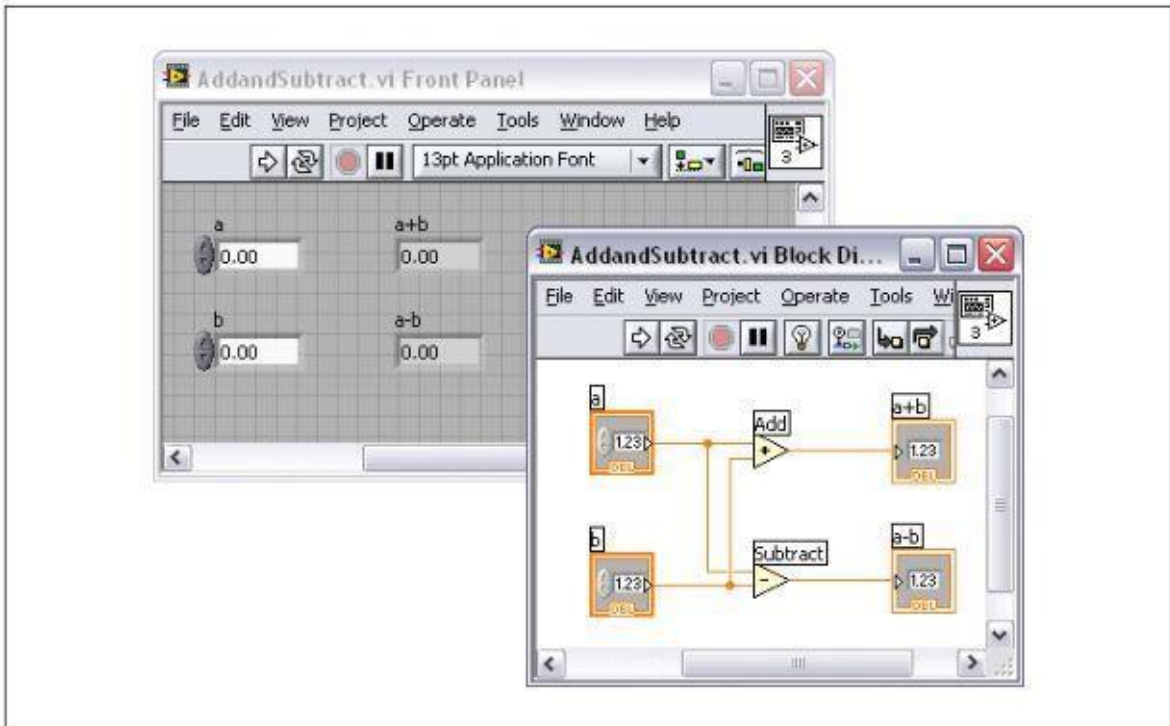
- **Front panel** – služi kao korisničko sučelje VI-a
- **Block diagram** – Sadrži grafički izvorni kod koji definira funkcionalnost VI-a
- **Icon and connector pane** – Identificira korisničko sučelje VI-jevima tako da je moguće koristiti VI u drugom VI-ju. VI unutar drugog VI-ja se zove subVI, a to odgovara sub-rutini (eng. subroutine) u tekstualnom programskom jeziku.

Primjer dijela "*Front panela*" u našem slučaju prikazan je na **Slici 2.10** sa iscrtavanim grafom za vrijeme mjerenja otpora anataze. Općenito se "*Front panel*" sastoji od kontrola i indikatora, koji su interaktivne ulazne i izlazne jedinice VI-jeva, redom. Kontrole su tipke (gumbi), brojanici, polja za unos i sl. mehanizmi putem kojih unosimo podatke/naredbe. Indikatori su grafovi (**Slika 2.10**), LED – svjetiljke za obavijesti i ostali izlazni prikazi. [12]



Slika 2.10: Primjer dijela "*Front panel-a*" gdje se iscrtavao graf mjerenja otpora anataze. Fotografirano na PMFST-u

Nakon izgradnje "Front panel-a" dodaje se kod (u "Block diagrams") koristeći grafičke reprezentacije funkcija za kontrolu objekata na "Front panel-u". **Blok dijagrami** sadrže grafički izvorni kod, G kod ili blok dijagram kod. Primjer na **Slici 2.11**.



Slika 2.11: Primjer blok dijagram koda kojim se zbrajaju i oduzimaju dvije unesene vrijednosti. Slika preuzeta iz ref. [12]

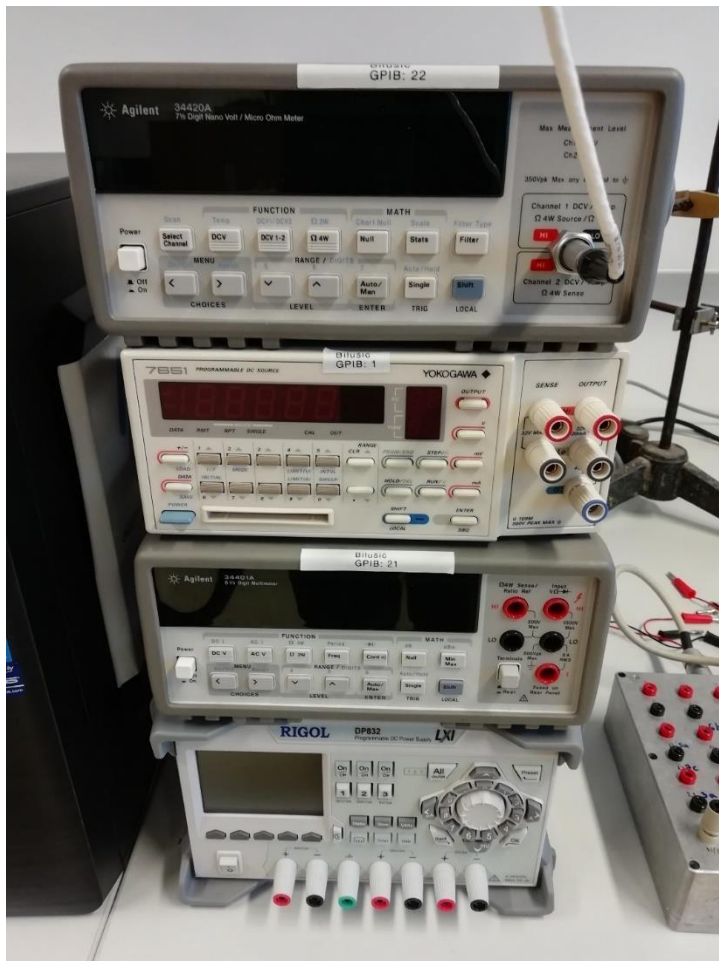
Kada se izradi VI "Front panel" i "Block diagram" može se izraditi tzv. "**Icon and connector pane**" tako da se prijašnji VI-jevi mogu koristiti kao sub-VI-jevi. Drugim riječima, svaki VI se reprezentira ikonom i ta ikona predstavlja sve funkcionalnosti VI-a kojeg sadrži, zatim se u dijelu "**Icon and connector pane**" može povezati više takvih VI-jeva u jednu složenu cjelinu. [12]

Sva logika iznesena u ova 3 koraka korištena je za izradu programa za mjerenje otpora i termostruje anataze. Korištena aparatura je translaticirana u program upravo koristeći VI-jeve i hijerarhijsku strukturu LabVIEW-a spojena na način da radi kao na shematskom prikazu mjerenja termostruje, danom na **Slici 2.20**.

2.4 Metoda mjerenja

Za mjerenje otpora i termostruje anataze koristili smo 2 različita uzorka. Otpor smo mjerili tako da smo metodom dva kontakta (eng. *Two-point*) spojili 2 vodiča putem kojih smo puštali struju kroz uzorak. Prvotno je ideja bila da se mjerenje obavi sa metodom četiri kontakta (eng. *Four-point*), no zbog malog uzorka anataze, to je stvaralo probleme na način da bi se barem dva od ta četiri vodiča (kontakta) kratko spojila prilikom lijepljenja srebrnom pastom **DuPont 4929** na anatazu. [4] Termostruju smo mjerili tako da smo mjerili razliku potencijala na anatazi putem 2 spojena vodiča (Slika 2.12(a)) i razliku potencijala na termočlanku, uz puštanje struje kroz SMD otpornik koji je služio kao grijač. Uz sve to, korištena je sva prethodno opisana aparatura.

Za svrhe mjerenja, koristili smo mjerne uređaje: strujni izvor **Yokogawa 7651 DC**, multimeter **Agilent 34420A**, multimeter **Agilent 34401A**, izvor napajanja (eng. *Power supply*) **Rigol DP832 DC**, a prikazani su na Slici 2.12:

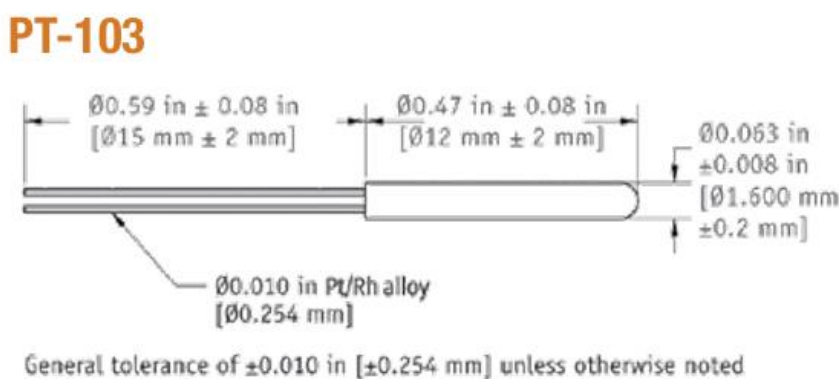


Slika 2.12: Mjerni instrumenti korišteni u eksperimentu.

Fotografirano na PMFST-u. Redom od gore prema dolje:

- (a) **Multimeter Agilent 34420A**
- (b) **Strujni izvor Yokogawa 7651 DC**
- (c) **Multimeter Agilent 34401A**
- (d) **Izvor napajanja (eng. *Power supply*) Rigol DP832 DC**

Temperatura unutar peći je mjerena **termometrom**, koji je platinski, proizvođača **Lake Shore**, model **PT-111-3S**. Izrađen je od platinske žice koja se nalazi u staklenoj zaštiti. Radi na principu otpornika koji ima baždarnu krivulju preko koje se iz vrijednosti otpora može dobiti ambijentalna temperatura. [9] Vodiči su od nikla i izvedeni su na jednu stranu termometra, te iako su izvedena 2 originalno, mi smo koristili 4 izvoda radi smanjenja utjecaja otpora iz ostatka kruga. Shematski prikaz dan je na **Slici 2.13**.



Slika 2.13: Termometar PT-103-LN shema. Slika preuzeta iz ref. [9]

Stabilizacijom temperature unutar peći upravlja se pomoću PID (**P**roportionalno-**I**ntegracijsko-**D**erivacijskog) algoritma. To je algoritam koji kontinuirano prilagođava dobivenu izlaznu vrijednost što bliže onoj željenoj, koristeći set pravila kojima nadomješta promjene u procesnoj varijabli (izlazna vrijednost). Pruža stabilniju kontrolu, ali potrebno je postaviti parametre koji odgovaraju procesu kojeg želimo regulirati. Izlaz kontrolera je zbroj doprinosa sva 3 člana: $P + I + D$, a rezultat je funkcija iznosa i trajanja signala pogreške, kao i stope promjene procesne vrijednosti. [11] Ovaj algoritam kontrolira snagu grijača peći, a ta snaga je određena relacijom:

$$P = P(T - T_S) + I \int (T - T_S) dt + D \frac{d}{dt} (T - T_S)$$

Gdje je T_S zadana temperatura, T trenutna temperatura, a t je vrijeme. Derivacija se računa kroz 3 susjedne točke a integral Simpsonovom formulom. Parametri P , I i D ovise o toplinskom kapacitetu i toplinskoj vodljivosti nosača, te nije ih lako odrediti računski, već se koristi metoda pokušaj-pogreška.

2.4.1 Metoda mjerenja otpora anataze

Otpor mjerimo koristeći **karakterističnu UI krivulju** (Ohmov zakon), prema izrazu:

$$U = R \cdot I \quad (2.12)$$

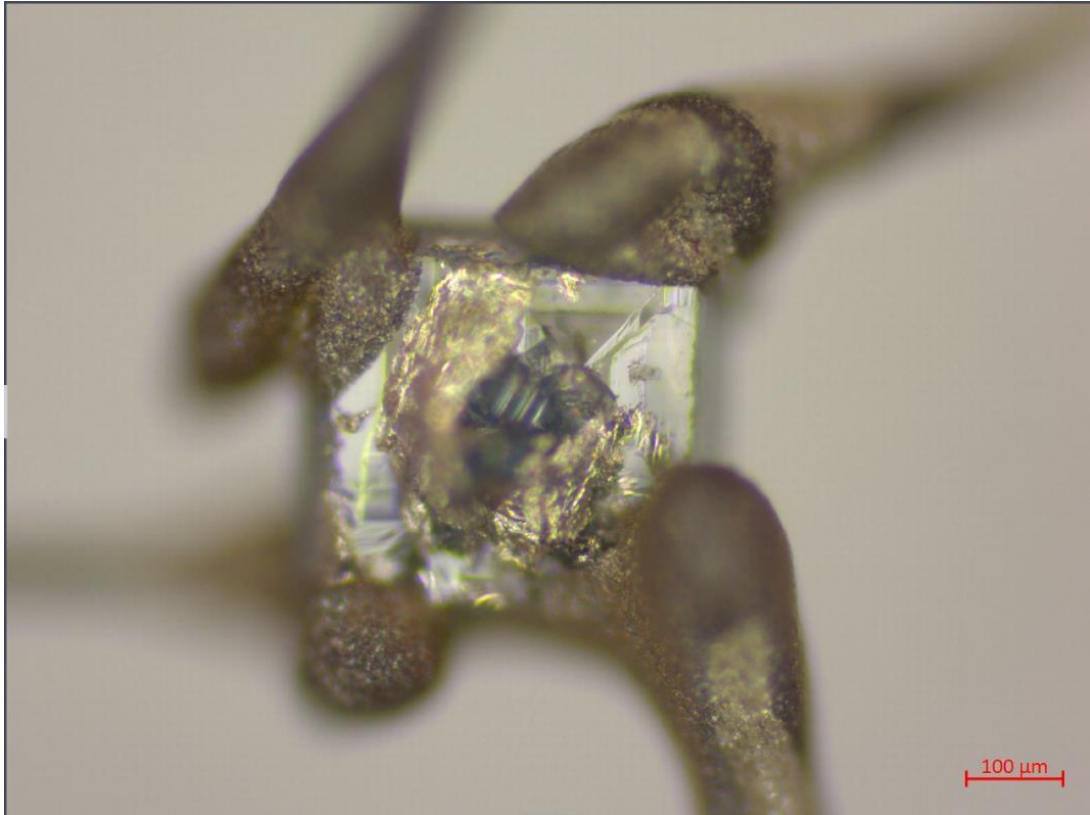
Prema njemu je otpor nagib pravca, a određen je veličinama napona U i struje I . Mjerenja su izvršena u temperaturnom rasponu od 25 °C do 462 °C; [298K do 735K] sa korakom od 2 °C (K), te je u svakom koraku, ili točki temperature, napravljeno isto mjerenje otpora istom metodom – opisanom u nastavku.

Prilikom mjerenja nagiba pravca (otpora), kroz kontakte na anatazi smo puštali struju (reda veličine 10nA do 100nA), a napon smo mjerili tako da smo paralelno spojili kontakte voltmetra na iste točke gdje smo puštali struju u razvodnoj kutiji.

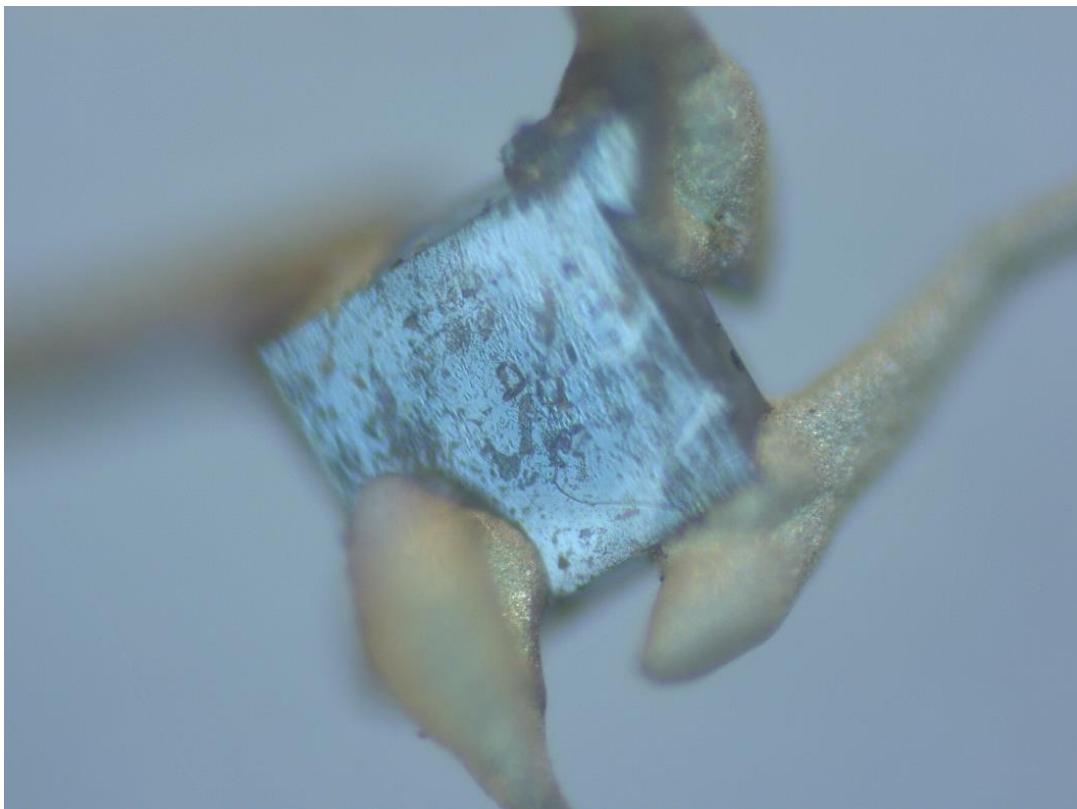
Princip je bio sljedeći, kroz uzorak se pusti istosmjerna struja preko izvora napajanja "**Rigol DP832 DC**" (Slika 2.12: (d)), nakon toga pričekava se da se struja stabilizira. Zatim se mjeri napon preko multimetra "**Agilent 34401A**" prije izračuna otpora unutar programa. Nakon mjerenja napona, program izvrši proračun otpora za prvu iteraciju na toj temperaturi.

U drugoj iteraciji mjerenja iste točke, smjer istosmjerne struje se promijeni, pri tom se podese da iznos struje ostane isti kao u prvoj iteraciji, te program ponovno, nakon stabilizacije struje i mjerenog napona, izračuna otpor kroz uzorak i tako dobijemo svaku od točaka na grafu prikazanom u **Poglavlju 3 – Rezultati mjerenja, Slika 3.1**.

Uzorak koji smo koristili za mjerenje otpora anataze, i to u stanju prije i poslije mjerenja, nalazi se na sljedećoj slici, **Slici 2.14(a)** i **Slici 2.14(b)**:

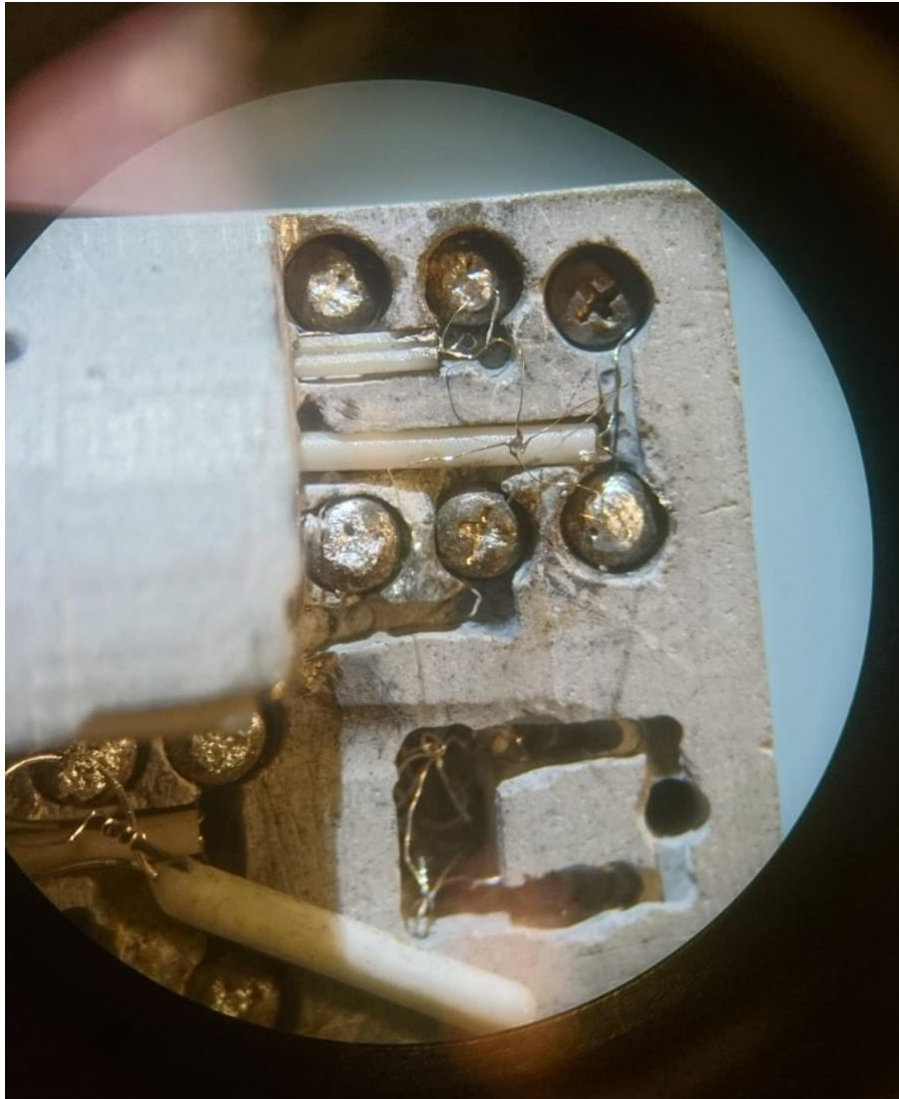


Slika 2.14 (a): Uzorak anataze za mjerenje otpora, prije mjerenja. Fotografirano na PMFST-u



Slika 2.14 (b): Uzorak anataze za mjerenje otpora, nakon mjerenja. Fotografirano na PMFST-u

Na **Slikama 2.14 (a) i (b)** jasno se vidi zašto smo prešli sa metode četiri kontakta na metodu dva kontakta, pasta na različitim kontaktima se dodirivala i uzrokovala kratak spoj. Također se jasno vidi i promjena strukture paste na kontaktima, što je uzrok faznog prijelaza paste, a to povlači za sobom manju točnost mjerenja nakon faznog prijelaza. Na **Slici 2.15** nalazi se prikaz spojenog uzorka na glavu nosača uzorka, kao i termometar, netom prije mjerenja.



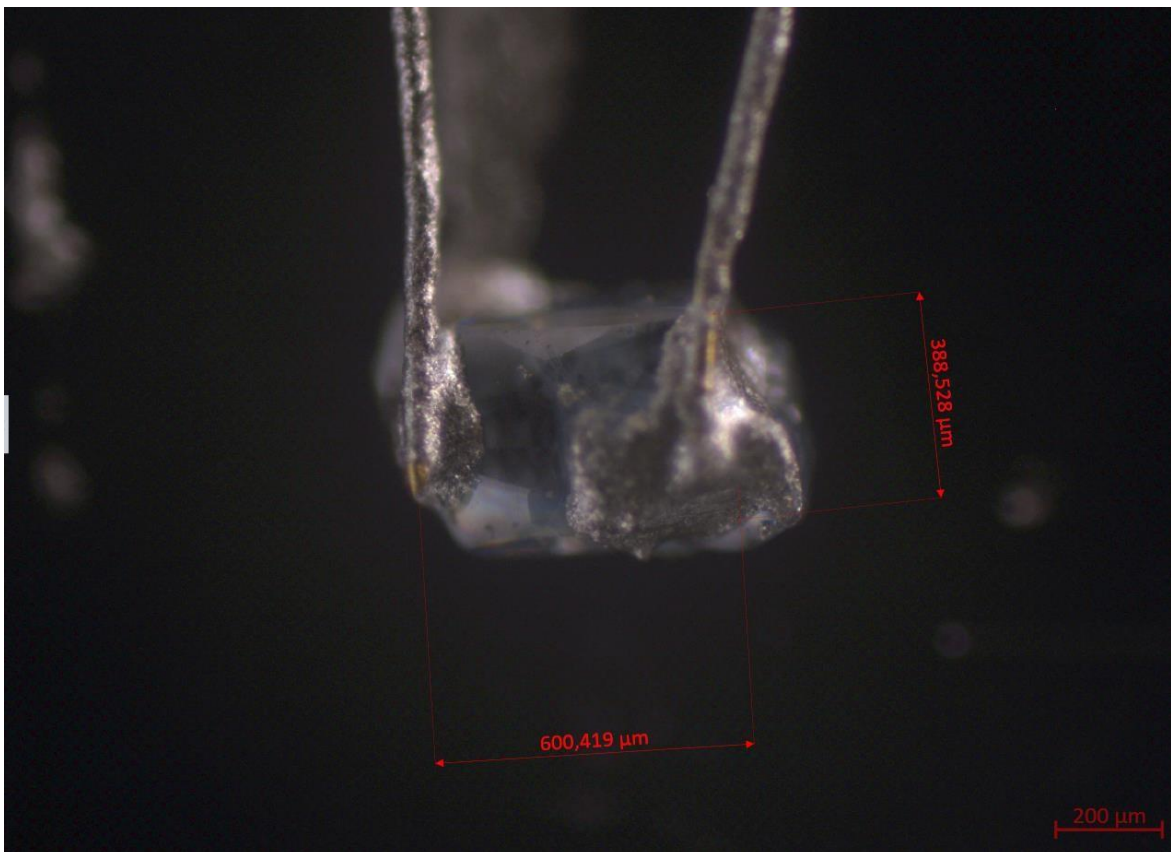
Slika 2.15: Spojen uzorak anataze na glavu nosača uzorka, mjerenje otpora. Fotografirano na PMFST-u

2.4.2 Metoda mjerenja termostruje anataze

Termostruja je mjerena diferencijalnom metodom. Kompletne korištene elemente opisane ovdje i u prethodnim poglavljima, postavili smo na pločicu za postavljanje uzoraka koja se može koristiti za druga mjerenja termostruja, a cijeli postav prikazan je na **Slici 2.17** sa odgovarajućim oznakama. Elementi su, redom:

- 1) **Anataza** sa zalijepljenim (pasta **DuPont 4929**) zlatnim vodičima (**Slika 2.16(a)**, **(b)**), i **Slika 2.17**
- 2) **Grijač** - SMD otpornik iznosa $3.9\text{ k}\Omega$
- 3) Termometar **Lake Shore PT-103-LN**
- 4) **Termočlanak E tip** – opisan u **Potpoglavlju 2.1.3**
- 5) Pločica za eksperimentalni postav

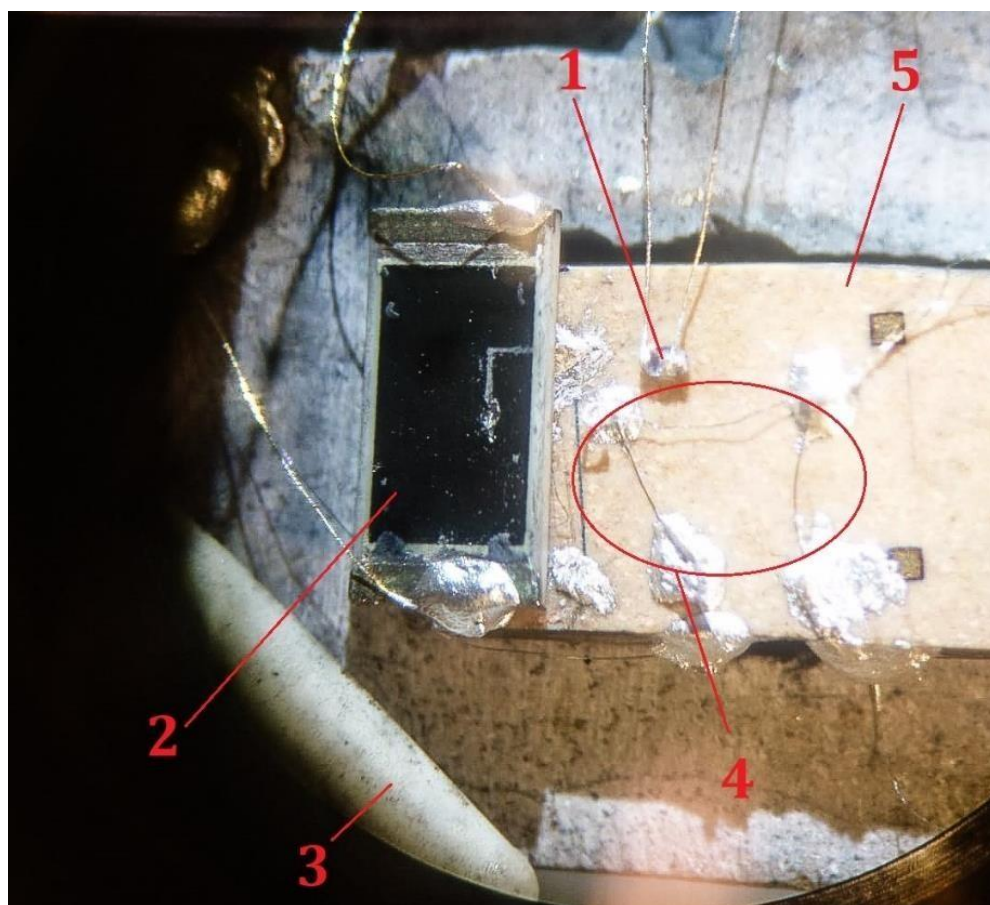
Uzorci korišteni za ovo mjerenje, fotografirani netom prije mjerenja, prikazani su na **Slikama 2.16 (a)** i **2.16 (b)**.



Slika 2.16 (a): Uzorak anataze za mjerenje termostruje metodom dva kontakta. Fotografirano na PMFST-u optičkim mikroskopom.



Slika 2.16 (b): Uzorak anataze za mjerenje termostruje metodom dva kontakta. Fotografirano u laboratoriju PMFST-a



Slika 2.17: Eksperimentalni postav za mjerenje termostruje. Fotografirano u laboratoriju PMFST-a

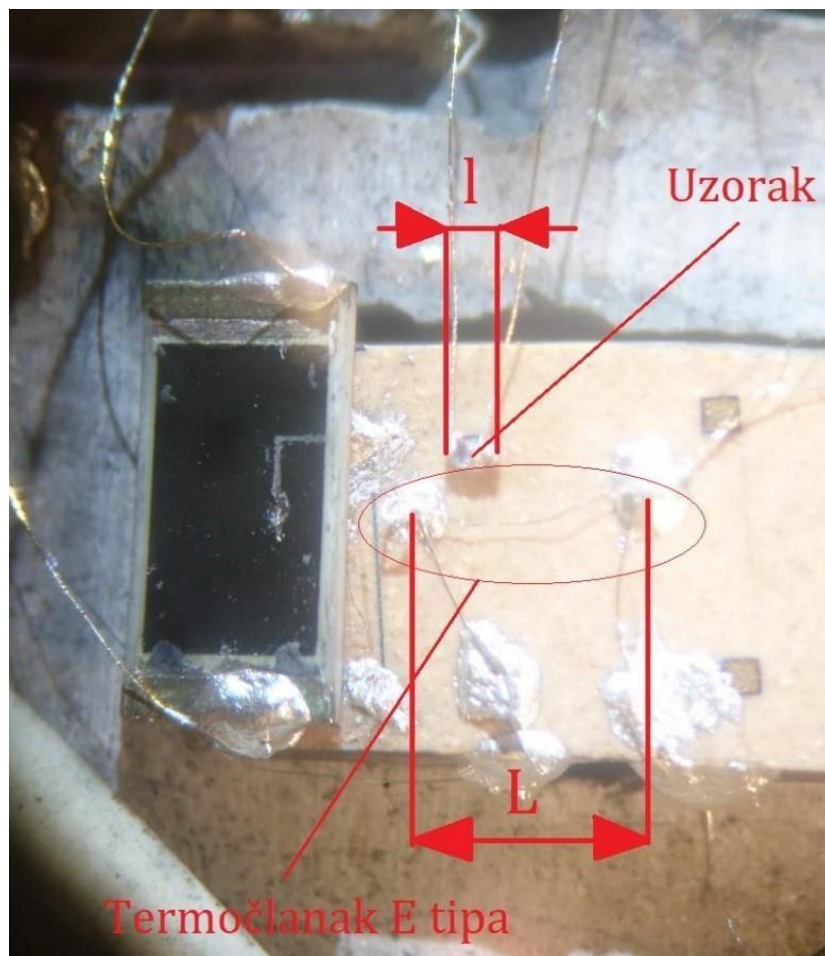
Mjerenje, odnosno pojava termostruje, se zasniva na teoriji opisanoj u **Potpoglavlju 2.2: Termostruja i Seebeckov koeficijent**. Seebeckov koeficijent smo odredili iz izraza (2.1), preuređivanjem:

$$S(T) = \frac{\Delta V_{uzorka}}{\Delta T_{uzorka}} \quad (2.13)$$

Temperatura uzorka u izrazu (2.13) se dobije iz izraza (omjer vrijednosti Uzorak : Termočlanak): [7]

$$\Delta T_{uzorka} = \Delta T_{termočlanak} \cdot \frac{l}{L} \quad (2.14)$$

Gdje je l duljina uzorka, a L duljina termočlanak (Slika 2.18), dok smo ΔV_{uzorka} mjerili, što je prikazano shematski na Slici 2.20 u nastavku.



Slika 2.18: Prikaz dimenzijske razlike uzorka i termočlanaka, te korištenih veličina u izrazu 4.5.

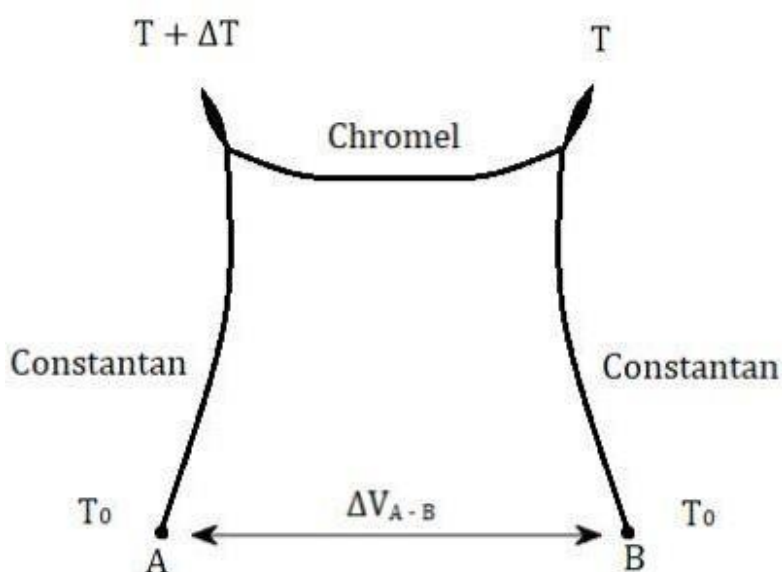
Fotografirano u laboratoriju PMFST-a.

U izrazu (2.14) temperatura termočlanka $\Delta T_{\text{termočlanka}}$ se dobije preko općenitog izraza za Seebeckov koeficijent:

$$\Delta V = S(T) \cdot \Delta T \quad (2.15)$$

Za izvod izraza preko kojeg se dobije $\Delta T_{\text{termočlanka}}$ koristimo oznake sa petlje prikazane na **Slici 2.19**. Nađemo izraz za razliku potencijala krajnjih točaka termočlanka ΔV_{A-B} pritom uzimajući doprinos svake žice (**2. Kirchoffovo pravilo**) u obliku izraza (2.15). Slijedi:

$$\begin{aligned} \Delta V_{A-B} &= S_{\text{const.}}[(T + \Delta T) - T_0] + S_{\text{chr.}}[T - (T + \Delta T)] + S_{\text{const.}}[T_0 - T] \\ &= S_{\text{const.}}[T + \Delta T - T_0 + T_0 - T] + S_{\text{chr.}}[T - T - \Delta T] \\ &= S_{\text{const.}}[T + \Delta T - T_0 + T_0 - T] + S_{\text{chr.}}[T - T - \Delta T] \\ &= S_{\text{const.}}[\Delta T] - S_{\text{chr.}}[\Delta T] \end{aligned}$$



Slika 2.19: Shematski prikaz termočlanka tipa E

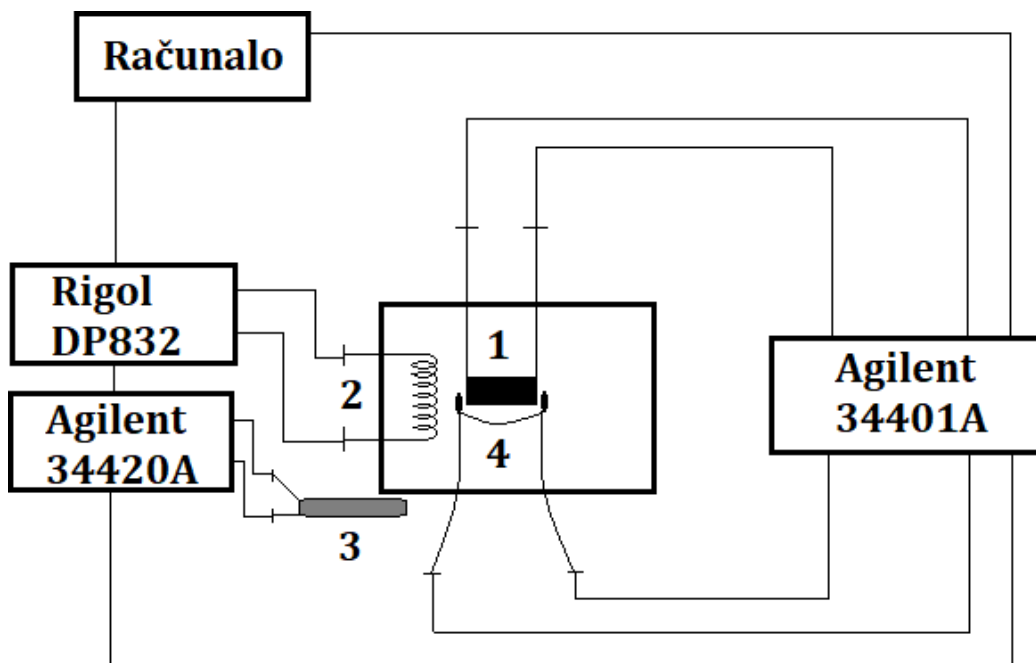
Nakon sređivanja prethodnog izraza, dobije se:

$$\Delta T_{\text{termočlanka}} = \frac{\Delta V_{A-B}}{S_{\text{const.}} - S_{\text{chr.}}} \quad (2.16)$$

U izrazu (2.17), ΔV_{A-B} se mjeri, a Seebeckovi koeficijenti za konstantan i kromel za naš temperaturni raspon su poznate vrijednosti. Ovim rješenjem imamo kompletirane izraze putem kojih ćemo mjeriti termostruju anataze.

Kao **grijač** koji stvara temperaturni gradijent koristili smo SMD Otpornik od $3.9\text{ k}\Omega$ i zalijepili ga termalnom pastom na pločicu za postavljanje uzoraka.

Na **Slici 2.20** shematski je prikazan, uza sve prethodno što smo naveli, eksperimentalni postav za mjerenje termostruje sa brojčanim oznakama pojedinih elemenata koje odgovaraju **Slici 2.17**. Princip mjerenja je sljedeći: pušta se struja kroz grijač (otpornik), te se mjere otpor termometra (temperatura unutar peći), razlika potencijala na termočlanku (generirani temperaturni gradijent koji se dobije preko **izraza 2.16**) i razlika potencijala na anatazi - putem koje se računa traženi Seebeckov koeficijent (računa se preko **izraza 2.13 i 2.14**).



Slika 2.20: Shematski prikaz eksperimentalnog postava za mjerenje termostruje sa uključenim oznakama elemenata sa **Slike 2.18**.

Shematski prikaz dan na **Slici 2.20** je bez razvodne kutije, pojednostavljen u svrhu uvida spajanja elemenata prilikom mjerenja. Putem razvodne kutije se spajaju elementi spojeni na glavi nosača uzorka sa mjernim instrumentima.

3. Rezultati mjerenja i diskusija

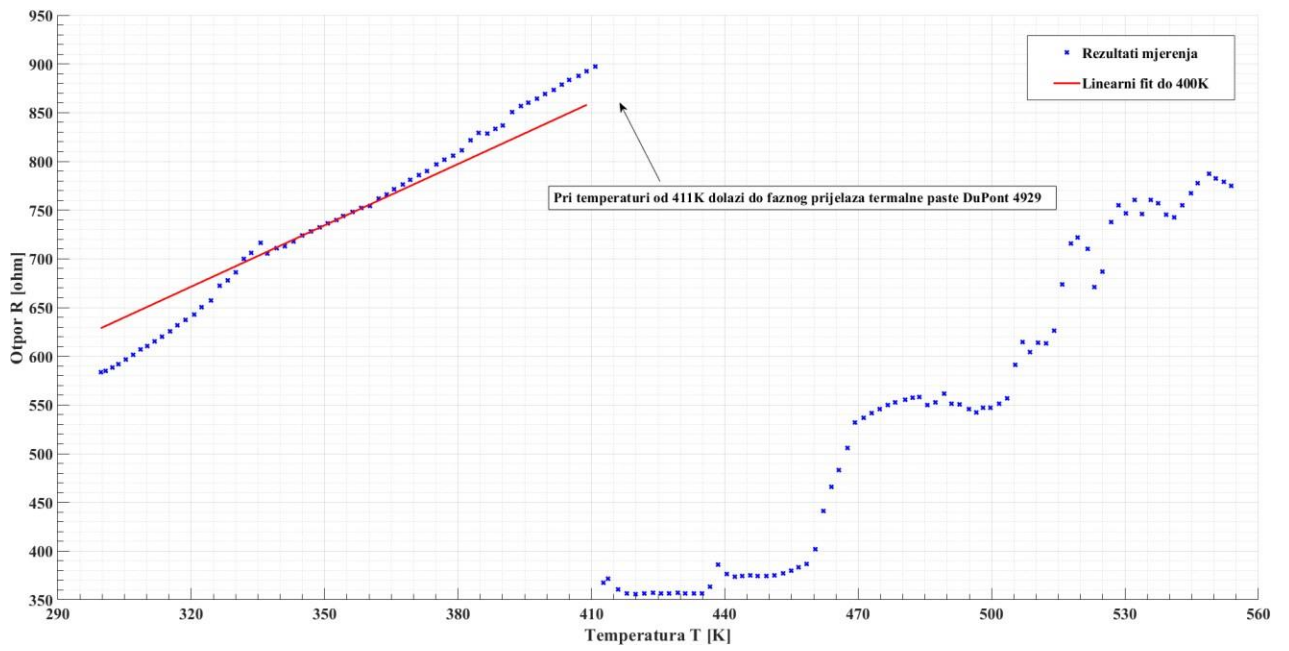
U dosadašnjem dijelu rada opisali smo karakteristike anataze, teoriju koja se nalazi u pozadini fizikalnih pojava u ovom mjerenju, te samu postavku svakog od mjerenja – otpora i termostruje. Čitatelj može, uz ova uputstva u **Poglavlju 2**, izmjeriti otpor i termostruju bilo kojeg materijala, naravno, smislenog.

- **Rezultati mjerenja otpora**

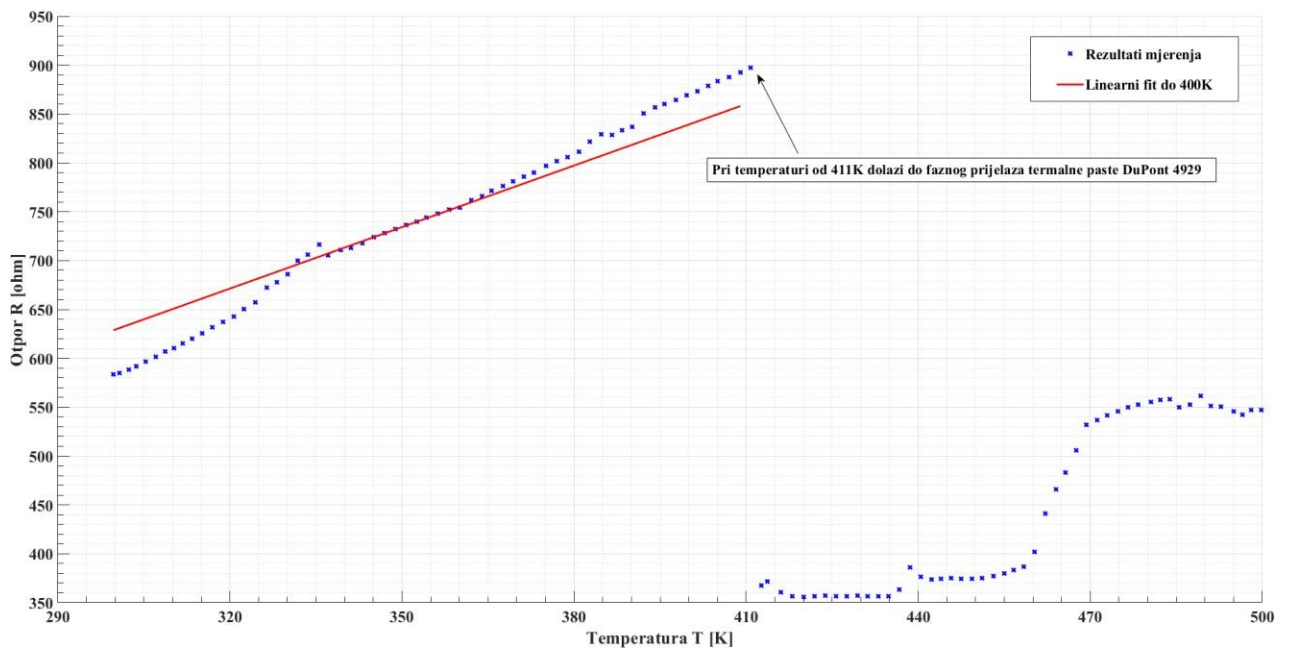
Rezultati mjerenja otpora dani su na **Slici 3.1**. na sljedećoj stranici. Otpor je mjenen u temperaturnom rasponu od od 25 °C do 462 °C (od 298K do 735K) sa korakom od 2°C (K), a prikazani rezultati su u rasponu od 25°C do 281°C (od 298K do 554K). Preostala mjerenja smo odbacili zbog visokog odstupanja uzrokovanog faznim prijelazima termalne paste i same anataze (točka prijelaza anataze u rutil je 600°C, no istraživanja su pokazala da ta temperatura varira u rasponu od 400°C do 1200°C [10])

Prema grafu na **Slici 3.2** vidimo da za anatazu u našem mjernom području otpor linearno raste s temperaturom i to fino izraženo do točke 138°C (411K na grafu), što je vidljivo po crvenom pravcu (linearni fit). Tada dolazi do faznog prijelaza korištene vodljive srebrne termalne paste (**DuPont 4929**) što je dijelom narušilo rezultate (**Slika 3.1**). U daljnjem tijeku mjerenja znatno slabije je primjećena linearnost, do točke 281°C (554K na grafu), no to je najvjerojatnije uzrokovano promjenom vodljivosti korištene paste, zbog navedenog faznog prijelaza, kao i približavanju točki faznog prijelaza anataze u rutilni oblik [10].

Razlog zašto vrijedi linearnost otpora s temperaturom, iako je anataza poluvodič, je taj što se poluvodiči, pogotovo dopirani, na visokim temperaturama ponašaju slično vodičima. Efektivno im se smanji zabranjeni pojas (zbog promjena unutar rešetke, smanjenja međusobne udaljenosti) i elektroni dobiju dovoljno energije da lako prelaze zabranjeni pojas. No kao i u vodičima (metalima), povećanjem temperature dolazi do porasta broja raspršenja, što uzrokuje smanjenje pokretljivosti nosioca naboja, pa samim time i otpor raste – što je u skladu sa dobivenim rezultatima.



Slika 3.1: Rezultati mjerenja otpora u temperaturnom rasponu 298K – 554K.



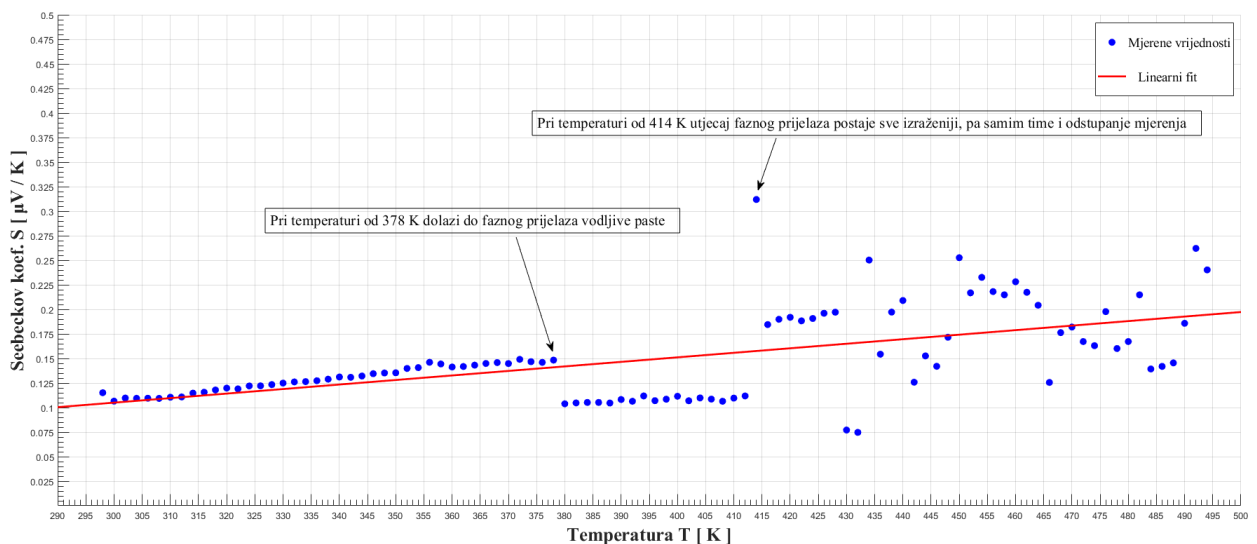
Slika 3.2: Uvećan dio rezultata sa linearnim fitom.

- Rezultati mjerenja termostruje

Rezultati mjerenja termostruje dani su na **Slici 3.3** u nastavku. Termostruja je mjerena u temperaturnom rasponu od 25°C do 247°C (od 298K do 520K) sa korakom od 2°C (K), a prikazani rezultati su u rasponu od 25°C do 222°C [od 298K do 495K]. Preostala mjerenja su odbačena iz istih razloga kao i kod mjerenja otpora (fazni prijelazi).

U rasponu od 298K do 378K mjerenja su konzistentna sa linearnim progresom sa rastućom temperaturom (po linearnom fit-u). U točki 378K dolazi do faznog prijelaza srebrne vodljive paste (**DuPont 4929**) korištene kao kontakt vezivo, što uzrokuje odmak od prvotnog finog progressa sa temperaturom, no usprkos pomaku od tog prvotnog rasta, u rasponu temperatura od 378K do 426K i dalje je jasno vidljiva linearna ovisnost Seebeckova koeficijenta o temperaturi. U nastavku mjerenja dolazi do značajnih odstupanja od linearnosti zbog slabljenja kontakata i fazni prijelaz na prethodno opisan način.

Mjerenje je pokazalo linearnu ovisnost Seebeckova koeficijenta anataze o temperaturi, što jasno pokazuje metalna svojstva u čistim kristalima anataze. Uzrok tome je taj što se anataza ponaša kao degenerirani poluvodič i kao takav Seebeckov koeficijent mu linearno raste slično metalima, a ne pada sa temperaturom kao u intrinzičnim poluvodičima (**Izraz 2.9**) Takvi rezultati se slažu sa onima u literaturi [1], [14], kao i pretpostavkom da je ovaj uzorak anataze visoko dopirani poluvodič (degenerirani).



Slika 3.3: Rezultati mjerenja termostruje u temperaturnom rasponu od 298K do 495K

4. Zaključak

U **Poglavlju 2** detaljno je opisana cijela eksperimentalna procedura koja se koristila u ovom radu. Rezultati u **Poglavlju 3** su nam pokazali da je ovakav pristup bio uspješan u ispitivanju otpora i termostruje po rezultatima koja su bila očekivana, no progres kroz mjerenje iznad određenih temperatura sve je više odstupao od očekivanog i to najvećim dijelom zbog faznog prijelaza korištene termalne paste.

Prilikom mjerenja otpora, za anatazu je vrijedila linearnost otpora s temperaturom sve do temperature 411K, što je vidljivo po linearnom fitu za to mjerno područje. Iza toga dolazi do faznog prijelaza termalne paste i slabljenja kontakata čime je mjerenje narušeno. Daljnjim progresom kroz mjerenje, odstupanja su bila sve veća jer smo se približavali i točki faznog prijelaza anataze u rutil. Ovakav rezultat za mjerenje otpora je prvi pokazatelj da se kristal anataze uvelike ponaša kao metalni vodič, dok su atomi kisika u nekoj vrsti uloge defekata kristalne rešetke.

Atomi kisika u ovakvim spojevima grijanjem uzorka na temperaturu od $\approx 600\text{K}$ [1];[10] i više postaju pravi defekti rešetke, jer tada ti atomi iščezavaju (postoji i izraz u literaturi kojim je određena energija potrebna za ovaj efekt, no to nije u domeni ovog rada). [1] Približavanjem toj temperaturi za vrijeme mjerenja, može se vidjeti sve veći poremećaj u iznosima otpora što daje naznaku na to da su neki od atoma jako blizu energiji potrebnoj za ovakav efekt (vidljivo i po promjeni boje na **Slici 2.14 (b)**).

Rezultati mjerenja Seebeckova koeficijenta – termostruje, nam uvelike ukazuju na linearnost S i T kod anataze. Linernost je prisutna kroz gotovo cijelo mjerno područje. Pri temperaturi od 378K došlo je do faznog prijelaza korištene termalne paste, no linearnost je ostala prisutna iako je to slabljenje kontakata i drugačija struktura paste utjecala na iznos Seebeckova koeficijenta. U području od 378K do 414K iznos je pao u odnosu na prethodno područje, dok je nakon 414K opet nastavio linearno rasti tempom kao i prije, što daje naslutiti da je linearnost valjana sve do $\approx 430\text{K}$. Takav rezultat je u skladu sa drugim mjerenjima u tom temperaturnom području - [1].

Usporedbom izraza **2.6** i **2.9** vidljivo je da ovdje vrijedi drugi izraz (**linearnost S i T**), što znači da se anataza može smatrati visoko degeneriranim poluvodičem.

5. Literatura

- [1]: Jaćimović, J. (2012.) *Nature of the Charge Carriers and Conduction Mechanism in Anatase TiO₂*, Doktorska disertacija No. 5563, Lausanne: ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE
- [2]: Xiaobo Chen and Samuel S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*, Chemical Reviews, Vol. **107**, No. 7, 2891 – 2959 (2007)
- [3]: Šćurla, J. (2018.) *Visokotemperaturna svojstva električnog otpora kompozita SU8 + Grafen*, Diplomski rad, Split, Sveučilište u Splitu
- [4]: DuPont Conductive Silver Compositions for General Purpose Air-Dry Applications DATA SHEET, [Mrežno] URL: <https://pdf4pro.com/view/dupont-conductive-silver-compositions-for-20bbcf.html>
- [5]: OMEGA: *Thermocouple probes*, [Mrežno] URL: <https://www.omega.com/en-us/resources/thermocouple-hub>
- [6]: TEMPSENS: *Type E thermocouple*, [Mrežno] URL: <https://tempsens.com/blog/type-e-thermocouple>
- [7]: Wikipedia: *Thermocouple*, [Mrežno] URL: <https://en.wikipedia.org/wiki/Thermocouple>
- [8]: Wikipedia: *Seebeck coefficient*, [Mrežno] URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Seebeck_coefficient#Phonon_drag
- [9]: Lake Shore Cryotronics: *Platinum RTD-s*, [Mrežno] URL: <https://www.lakeshore.com/products/categories/specification/temperature-products/cryogenic-temperature-sensors/platinum>
- [10]: Hanaor, D.A.H., Sorrell, C.C. *Review of the anatase to rutile phase transformation*. J Mater Sci 46, 855–874 (2011)
- [11]: Eurotherm-3216-3208-3204-User-Manual-Issue13. inverterdrive.com. [Mrežno] Siječanj 2014. URL: <https://inverterdrive.com/file/Eurotherm-3216-3208-3204-User-Manual-Issue13>

- [12]: LabVIEW Fundamentals – User Manual, National Instruments NI, Kolovoz 2005.
[Mrežno] URL: <https://www.ni.com/pdf/manuals/374029a.pdf>
- [13]: Chaikin P.M. (1990) *An Introduction to Thermopower for Those Who Might Want to Use It to Study Organic Conductors and Superconductors*. In: Kresin V.Z., Little W.A. (eds) *Organic Superconductivity*. Springer, Boston, MA.
- [14]: Levin, E.. (2016). *Charge carrier effective mass and concentration derived from combination of Seebeck coefficient and Te 125 NMR measurements in complex tellurides*. *Physical Review B*. 93. 10.1103/PhysRevB.93.245202.