



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ
ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΠΥΡΙΤΙΔΙΩΝ ΓΙΑ
ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΑΡΙΑ ΙΩΑΝΝΟΥ

2014



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ
ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΙΚΗΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ
ΠΥΡΙΤΙΔΙΩΝ ΓΙΑ
ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ**

ΜΑΡΙΑ ΙΩΑΝΝΟΥ

Διατριβή η οποία υποβλήθηκε προς απόκτηση διδακτορικού
τίτλου σπουδών στο Πανεπιστήμιο Κύπρου

Δεκέμβριος 2014

Μαρία Ιωάννου

© Μαρία Ιωάννου, 2014

ΣΕΛΙΔΑ ΕΓΚΥΡΟΤΗΤΑΣ

Υποψήφια Διδάκτορας: Μαρία Ιωάννου

Τίτλος Διατριβής: Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Πυριτιδίων για
Θερμοηλεκτρικές Εφαρμογές

*Η παρούσα Διδακτορική Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για
απόκτηση Διδακτορικού διπλώματος στο **Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας**
και **Κατασκευαστικής** και εγκρίθηκε στις 12/12/2014 από τα μέλη της
Εξεταστικής Επιτροπής.*

Εξεταστική Επιτροπή:

Ερευνητικός Σύμβουλος:

Θεοδώρα Κυράτση, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Πανεπιστήμιο Κύπρου,
Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής

Μέλος Επιτροπής:

Ιωάννης Γιαπιντζάκης, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Τμήμα
Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής

Μέλος Επιτροπής:

Θεοδώρα Κρασιά – Χριστοφόρου, Επίκουρη Καθηγήτρια, Πανεπιστήμιο
Κύπρου, Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής

Μέλος Επιτροπής:

Χάρης Ρ. Θεοχάρης, Καθηγητής, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Τμήμα Χημείας

Μέλος Επιτροπής:

Νεόφυτος Νεοφύτου, Επίκουρος Καθηγητής, University of Warwick (UK),
School of Engineering

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ ΥΠΟΨΗΦΙΟΥ ΔΙΔΑΚΤΟΡΑ

Η παρούσα διατριβή υποβάλλεται προς συμπλήρωση των απαιτήσεων για απονομή Διδακτορικού Τίτλου του Πανεπιστημίου Κύπρου. Είναι προϊόν πρωτότυπης εργασίας αποκλειστικά δικής μου, εκτός των περιπτώσεων που ρητώς αναφέρονται μέσω βιβλιογραφικών αναφορών, σημειώσεων ή και άλλων δηλώσεων.

Μαρία Ιωάννου

..... [Υπογραφή]

Περίληψη

Στις μέρες μας είναι πρόκληση η ανάκτηση της «χαμένης» ενέργειας μιας και η ενέργεια είναι ένα από τα σημαντικότερα παγκόσμια προβλήματα που πρέπει να αντιμετωπίσουμε. Τις τελευταίες δεκαετίες, το ενδιαφέρον στη θερμοηλεκτρική (Θ/Η) τεχνολογία έχει αυξηθεί δραματικά για την αξιοποίηση «χαμένης» ενέργειας (υπό μορφή θερμότητας) και μετατροπής της σε ηλεκτρική ενέργεια και τείνει να αποτελέσει ένα σημαντικό εργαλείο δίνοντας λύσεις εξοικονόμησης και εναλλακτικές επιλογές. Η ανάπτυξη νανοδομημένων υλικών αποτελεί τη σύγχρονη και πολλά υποσχόμενη τάση σε επίπεδο έρευνας στην επιστήμη των υλικών εφόσον στοχεύει τόσο στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος αλλά και στην ταυτόχρονη βελτίωση του παράγοντα Θ/Η ισχύος και κατ' επέκταση του συντελεστή Θ/Η απόδοσης.

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή περιγράφονται και αναλύονται τόσο οι μεθοδολογίες και οι συνθήκες σύνθεσης μητρικών, νανο- και νανοσύνθετων υλικών όσο και τα δομικά και Θ/Η χαρακτηριστικά υλικών βασισμένων στα συστήματα Mg_2Si και $CoSi$. Τα συστήματα αυτά αποτελούν υποσχόμενες οικογένειες ανεπτυγμένες με φθηνές πρώτες ύλες, μη-τοξικές, με καλύτερη απόδοση από τα υφιστάμενα υλικά σε θερμοκρασιακή περιοχή κατάλληλη για ενεργειακές εφαρμογές.

Πιο συγκεκριμένα, για το σύστημα Mg_2Si , μελετήθηκε (α) η ανάπτυξη νανοκρυσταλλικού Mg_2Si μέσω της διαδικασίας παρατεταμένης υγρής μηχανικής άλεσης, χρησιμοποιώντας n-εξάνιο ως μέσο ελέγχου, (β) η σύνθεση στερεάς κατάστασης Mg_2Si (καθαρό ή με προσμίξεις Bi/Sb) μέσω μικρής διάρκειας μηχανική άλεση και χαμηλής θερμοκρασίας ανόπτησης και (γ) η ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών με τη χρήση της βέλτιστης μήτρας και την εισαγωγή νανο- SiO_2 ως διεσπαρμένη φάση. Για το σύστημα $CoSi$ μελετήθηκε η σύνθεση μονοφασικού $CoSi$ ενώ αναπτύχθηκαν και νανοσύνθετα υλικά εισάγοντας νανοσωματίδια SiO_2 , Al_2O_3 , και Si_3N_4 . Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος των νανοσύνθετων υλικών και έγινε συγκριτική ανάλυση με τη Θεωρία Ενεργού Μέσου, έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση των διαφόρων φάσεων.

Abstract

Nowdays, the recovery of 'wasted' energy is a challenge since; the energy is one of the most important global problems we have to face. In the last decades, the interest in thermoelectric (T/E) energy has dramatically as it concerns the technology of recovering the 'wasted' energy (in the form of heating) and the transformation of it to electricity tends to be an important tool by giving solutions and other alternative options. The development of nanostructured materials is the modern and very promising trend in the material science where since aims both to reduce the lattice thermal conductivity and the simultaneous improvement of power factor (σS^2 , PF) and hence the thermoelectric figure of merit (ZT).

In the certain dissertation they are described and analyzed the methodologies and the synthesis conditions of matrix, nano- and nanocomposite materials as also the structural and TE characteristics of these materials, based on Mg_2Si and $CoSi$ systems. The certain systems are promising (categories) families, manufactured with cheap raw materials, non-toxic with better performance of the existing materials in the temperature range suitable for energy applications.

Particularly, as far as it concerns the system Mg_2Si , we have studied (a) the fabrication of nanocrystalline Mg_2Si material - via wet ball-milling process using n-hexane as process control agent-, (b) the solid-state reaction Mg_2Si (pure or with doping Bi/Sb) - through short duration ball milling and low-temperature annealing-, (c) the development of nanocomposite materials with the use of optimal matrix and the adding of nano- SiO_2 as dispersed phase. As far as it concerns the system $CoSi$ it was studied the fabrication single phase $CoSi$ while nanocomposites $CoSi$ have been studied by introducing metal nanoparticles, SiO_2 , Al_2O_3 , and Si_3N_4 . Special emphasis has been placed on the reduction of thermal conductivity of the nanocomposite material and has been made a comparative analysis with the Effective Medium Theory, in order to study the effect of various phases.

Ευχαριστίες

Μέσα από το κείμενο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Επιβλέπουσα Αναπληρώτρια Καθηγήτριά μου κα. Θεοδώρα Κυράτση που μου έδωσε την ευκαιρία να αποτελέσω μέλος του εργαστηρίου της, για την πολύτιμη βοήθειά της και τις συμβουλές της στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της εξεταστικής μου επιτροπής για την ευγενική αποδοχή και την προθυμία τους να συμμετάσχουν στην πενταμελή επιτροπή για την κρίση της διδακτορικής διατριβής μου.

Μέσα από την καρδιά μου θα ήθελα να ευχαριστήσω την συνάδελφο και φίλη κα. Χρυσή Παπαγεωργίου, συνεργάτιδα όλων αυτών των χρόνων, για την αρμονική συνεργασία μας τόσο στις δύσκολες στιγμές του εργαστηρίου, στη χαρά των επιτυχημένων πειραμάτων όσο και στη προσωπική μας ζωή. Θα ήθελα, επίσης, να ευχαριστώ τον Δρ. Atta Ullah Khan για την εκμάθηση του FullProf Suite ToolBar, με το οποίο έγινε η ανάλυση Rietveld και επιτεύχθηκε η καλύτερη προσαρμογή του πειραματικό προφίλ της δομής με το θεωρητικό ακτινογράφημα PXRD της δομής. Μακάρι να έμενε περισσότερο στην ομάδα μας!

Ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους τους πιο κάτω, όπου με τη διεκπεραίωση των μετρήσεών τους ολοκληρώθηκε η διδακτορική μου διατριβή. Αυτοί είναι οι: Υποψήφιος Διδάκτορας Θωμάς Αλταντζή και Δρ. Χρήστος Λιούτας (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης - Μετρήσεις TEM -HRTEM, ενότητα 3.1), Δρ. Ανδρέας Δελημήτης (CPERI / CERTH, Θεσσαλονίκη - Μετρήσεις TEM -HRTEM, ενότητα 4.3), Δρ. Ελένη Παυλίδου (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης - Μέρος των μετρήσεων SEM, ενότητα 3.2, 3.3), Δρ. Κωνσταντίνος Χρυσάφης (Αριστοτέλειου Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης - Μετρήσεις Θερμικής Ανάλυσης, ενότητα 3.2), Δρ. Ευριπίδης Χατζηκρανιώτης (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Μετρήσεις συγκέντρωσης των φορέων μέσω φαινομένου Hall, ενότητα 3.2), Υποψήφια Διδάκτορα Έλλη Συμεού και Δρ. Ιωάννης Γιαπιντζάκης (Πανεπιστήμιο Κύπρου, Μετρήσεις συγκέντρωσης των φορέων μέσω φαινομένου Hall, ενότητα 4.1, 4.2 και 4.3), Δρ. Θωμάς Χασάπης, Υποψήφια Διδάκτορα Έλενα Στεφανάκη και Δρ. Γιώργος Πολυμέρης (Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Μετρήσεις ανακλαστικότητας υπερύθρου, ενότητα 3.1, 3.3) και τέλος Υποψήφια Διδάκτορα Χριστίνα Κερανού (Πανεπιστήμιο Κύπρου, Εκμάθηση του λογισμικού πακέτου MATLAB).

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θα ήθελα να πω και στο τεχνικό προσωπικό του Τμήματός μου, κ. Κύπρο Στυλιανού και κ. Γιώργο Βεσσιάρη για την πολύ σημαντική βοήθειά τους στην επισκευή βλαβών που ξεπερνούσαν τις δικές μου ικανότητες. Επίσης, τον κ. Κυριάκο Ρουσιά για την κατασκευή μητρών γραφίτη, μέσα στις οποίες πυροσυσσωμάτωνονταν οι σκόνες στο μονοαξονικό σύστημα συμπίεσης σε υψηλές θερμοκρασίες και έπειτα εκτελούνταν οι Θ/Η μετρήσεις στα πυροσυσσωματωμένα δισκία.

Μα πάνω από όλους και από όλα θα ήθελα να αναφερθώ στους μοναδικούς ανθρώπους που αν και μακριά από το εργαστήριο ήταν πραγματικά μου στηρίγματα στην διάρκεια όλων αυτών των ετών. Πρόκειται για τον σύζυγο μου Νικόλα, τους γονείς μου (Σολωμό και Μάρθα), αλλά και την αδελφή μου Γεωργία, που με παρότρυναν και με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια των σπουδών μου, για την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση καθώς και για την κατανόηση τους. Επίσης, χωρίς τη ψυχολογική τους υποστήριξη δεν θα ολοκληρωνόταν ποτέ αυτή η προσπάθεια. Και φυσικά δεν θα μπορούσα να παραλείψω τους πιο κοντινούς μου φίλους που μέχρι την τελευταία στιγμή με υποστήριξαν στην προσπάθεια αυτή, που ήταν δίπλα μου όχι μόνο στα ευχάριστα, αλλά και όταν όλα πήγαιναν στραβά!

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η δουλειά αυτή αποτέλεσε μέρος του Si-THERM Project το οποίο στηρίχτηκε από το Ίδρυμα Προώθησης Έρευνας Κύπρου για Έρευνα, Τεχνολογική Ανάπτυξη και Καινοτομία 2009-2010 (DESMI 2009-2010), συγχρηματοδοτούμενο από τη Κυπριακή Δημοκρατία και τα Διαρθρωτικά Ταμεία και ειδικά στο πλαίσιο επιχορήγησης PENEK/0311/07.

Στους Γονείς μου,

...που με έμαθαν να κοιτάζω Μπροστά
και Ψηλά.

...που με έμαθαν να
Αγαπώ αυτό που κάνω
και να Αγωνίζομαι για αυτά που αγαπώ.

...στους
οποίους οφείλω τα πάντα.

Στο σύζυγό μου,

...που μου έμαθε ότι χάρη στην υπομονή και επιμονή
τα πάντα είναι εφικτά!

Κατάλογος Δημοσιεύσεων

1. «**Effect of Bi-doping and Mg-excess on the Thermoelectric Properties of Mg₂Si Materials**», M. Ioannou, G.S.Polymeris, E. Hatzikraniotis, K.M. Paraskevopoulos and Th. Kyratsi, Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 75, Issue 8, Pages 984–991, (2014).
2. «**Structural Characterization and Thermoelectric Properties of Hot-Pressed CoSi Nanocomposites Materials**», M. Ioannou, E. Symeou, J. Giapintzakis and Th. Kyratsi, Journal of Electronic Materials, DOI: 10.1007/s11664-014-3213-3, (2014).
3. «**Solid State Synthesis and Thermoelectric Properties of Sb-doped Mg₂Si Materials**», M. Ioannou, A.U. Khan, E. Hatzikraniotis, K.M. Paraskevopoulos and Th. Kyratsi, Journal of Electronic Materials, Volume 42, Issue 7, Pages 1827-1834, (2013).
4. «**Solid-State Synthesis of Mg₂Si via Short-duration Ball-Milling and Low-Temperature Annealing**», M. Ioannou, K. Chrissafis, E. Pavlidou, F. Gascoin, Th. Kyratsi, Journal of Solid State Chemistry, Volume 197, Pages 172–180, (2013).
5. «**Fabrication of Nanocrystalline Mg₂Si via Ball-Milling Process: Structural Studies**», M. Ioannou, E. Hatzikraniotis, Ch. Lioutas, Th. Hassapis, Th. Atlantis, K.M. Paraskevopoulos, and Th. Kyratsi, Powder Technology, 17, Pages 523–532, (2012).
6. «**Structural Characterization of Nano-crystalline Mg₂Si Prepared by Ball Milling**», M. Ioannou, E. Hatzikraniotis, Ch. B. Lioutas, K. M. Paraskevopoulos and Th. Kyratsi, Advances in Science and Technology, Vol. 74, Pages 48-53, (2010).

Πίνακας Περιεχομένων

		Σελίδα
	Περίληψη	i
	Abstract	ii
	Ευχαριστίες	iii
	Αφιερώσεις	v
	Κατάλογος Δημοσιεύσεων	vi
	Κατάλογος Γραφικών Παραστάσεων, Εικόνων, Διαγραμμάτων	ix
	Κατάλογος Πινάκων	xvi
Κεφάλαιο 1	Εισαγωγή	1
	1.1 Εισαγωγή	1
	1.2 Παράγοντας Θ/Η Απόδοσης	2
	1.3 Βελτιστοποίηση Παράγοντα Θ/Η Απόδοσης	6
	1.4 Θ/Η Υλικά	15
	1.4.1 Παραδοσιακά Θ/Η Υλικά	15
	1.4.2 Νέα Υλικά	16
	1.4.2.1 Νανοδομημένα Θ/Η Υλικά	16
	1.4.2.2 Νανοσύνθετα Θ/Η Υλικά	17
	1.5 Θ/Η Υλικά βασισμένα στο Mg ₂ Si	19
	1.6 Θ/Η Υλικά βασισμένα στο CoSi	23
	1.7 Σκοπός της Διατριβής	24
Κεφάλαιο 2	Μεθοδολογία	27
	2.1 Αντιδραστήρια	27
	2.2 Τεχνικές Σύνθεσης	28
	2.2.1 Τεχνικές Σύνθεσης και Συσσωμάτωσης	28
	2.2.2 Τεχνικές Ανάπτυξης Νανοδομημένων Υλικών	31
	2.3 Τεχνικές Χαρακτηρισμού	33
	2.3.1 Τεχνικές Δομικού και Μορφολογικού Χαρακτηρισμού	33
	2.3.2 Τεχνικές Θ/Η Χαρακτηρισμού	47
Κεφάλαιο 3	Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Θ/Η Πυριτιδίων (Mg₂Si, CoSi)	60
	3.1 Ανάπτυξη νανοκρυσταλλικού Mg₂Si μέσω της διαδικασίας της μηχανικής άλεσης	60
	3.1.1 Πειραματικό Μέρος	60
	3.1.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση	63
	3.1.3 Συμπεράσματα	81
	3.2 Σύνθεση Mg₂Si	83
	3.2.1 Μηχανική Κραμάτωση	83
	3.2.2 Αντίδραση Στερεάς Κατάστασης και Πειραματικό Μέρος	85

	3.2.3 Αποτελέσματα και Συζήτηση	87
	3.2.4 Συμπεράσματα	105
	3.3 Βελτίωση Θ/Η Ιδιοτήτων υλικών Mg₂Si με πρόσμιξη Sb και Bi	106
	3.3.1 Πειραματικό Μέρος	106
	3.3.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση	108
	3.3.3 Συμπεράσματα	129
	3.4 Θ/Η ιδιότητες υλικών (μήτρας) CoSi	131
	3.4.1 Πειραματικό Μέρος	131
	3.4.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση	133
	3.4.3 Συμπεράσματα	141
Κεφάλαιο 4	Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Νανοςύνθετων Θ/Η Πυριτιδίων (Mg₂Si, CoSi)	142
	4.1 Δομικός χαρακτηρισμός και Θ/Η ιδιότητες των πυροσυσσωματωμένων δισκίων CoSi νανοςύνθετων υλικών με νανο-SiO₂	142
	4.1.1 Πειραματικό Μέρος	143
	4.1.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση	143
	4.1.3 Συμπεράσματα	157
	4.2 Θ/Η ιδιότητες νανοςύνθετων υλικών σε πυροσυσσωματωμένα δισκία (1-x) CoSi / x Al₂O₃	159
	4.2.1 Πειραματικό Μέρος	159
	4.2.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση	160
	4.2.3 Συμπεράσματα	172
	4.3 Επίδραση του νανο- νιτρίδιο / οξειδίου του πυριτίου στη δομή και στις Θ/Η ιδιότητες CoSi νανοςύνθετων υλικών	174
	4.3.1 Πειραματικό Μέρος	174
	4.3.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση	175
	4.3.3 Συμπεράσματα	192
	4.4 Νανοςύνθετα υλικά βασισμένα στο σύστημα Mg₂Si / SiO₂	193
	4.4.1 Πειραματικό Μέρος	193
	4.4.2 Αποτελέσματα και Συζήτηση	193
	4.4.3 Συμπεράσματα	202
Κεφάλαιο 5	Συμπεράσματα	203
	5.1 Θ/Η Υλικά βασισμένα στο Mg₂Si	203
	5.2 Θ/Η Υλικά βασισμένα στο CoSi	207
Κεφάλαιο 6	Βιβλιογραφία	209

Κατάλογος Γραφικών Παραστάσεων / Εικόνων / Διαγραμμάτων

Α/Α		Σελίδα
1.1	Πυκνότητα καταστάσεων για 3D, 2D, 1D και 0D του νέφους των ηλεκτρονίων σε συμβατικό (bulk) υλικό, κβαντικό πηγάδι, κβαντικό νήμα και κβαντική τελεία, αντίστοιχα.	4
1.2	Η εξάρτηση του συντελεστή Seebeck, της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας και του ZT από τη συγκέντρωση ελευθέρων φορέων φορτίου	6
1.3	Συνεισφορές φωνονίων με ποικίλες μέσες ελεύθερες διαδρομές με συσσωρευμένη τιμή κ_{lat} για το PbTe σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Φωνόνια με μικρές, μεσαίες και μεγάλες μέσες ελεύθερες διαδρομές μπορούν να είναι διάσπαρτα από ατομικής κλίμακας σημειακές ατέλειες, ιζήματα νανοκλίμακας και μέσης κλίμακας όρια των κόκκων, αντίστοιχα.	10
1.4	Σχηματική απεικόνιση όλων των κλιμάκων μήκους (length-scale) δομών για υψηλές επιδόσεις Θ/H συστήματα όπου παρουσιάζονται οι κύριοι παράγοντες συνεισφοράς για μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος.	14
1.5	Ο παράγοντας Θ/H απόδοσης (ZT) των παραδοσιακών υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.	16
2.1	Νόμος του Bragg.	35
2.2	Τυπικό διάγραμμα, το οποίο δείχνει την ταυτοποίηση της υψηλότερης κορυφής του Mg_2Si (220) με τη συνάρτηση Voigt Gauss/Lorentzian μέσω του λογισμικού Peak Fit 4 (PF4) για το δείγμα Mg_2Si , το οποίο αλέστηκε με μεγάλες μπάλες (διαμέτρου 10 mm) για 10 ώρες.	36
2.3	Βέλτιστο προφίλ X-ray κόνεως του συστήματος $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τα πειραματικά δεδομένα και η μαύρη γραμμή αντιπροσωπεύει το υπολογιζόμενο προφίλ της σκόνης.	38
2.4	Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.	39
2.5	Δευτερογενή ηλεκτρόνια.	40
2.6	(a) Συμβατικό φάσμα ακτίνων-X και (b) EDS χάρτες στοιχειακής κατανομής των στοιχείων Co, Si και O πάνω στην επιφάνεια του νανοςύνθετου $CoSi / 2.5\% SiO_2$. Το σύστημα χρωματισμού ακολουθεί μια κλίμακα ουράνιου τόξου, από το μπλε (ελάχιστη συγκέντρωση) στο κόκκινο (μέγιστη συγκέντρωση) και δεν αντιστοιχεί σε ποσοτικά αποτελέσματα.	42
2.7	Σχηματική παράσταση ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης.	44
2.8	Απεικόνιση (α) φωτεινού και (β) σκοτεινού πεδίου.	45
2.9	Σχηματική αναπαράσταση όπου φαίνεται η μία πλευρά του κυλινδρικού δείγματος που ακτινοβολείται από ένα μικρό/σύντομο παλμό θερμότητας από το λέιζερ καθώς και η προκύπτουσα αύξηση της θερμοκρασίας στην αντίθετη επιφάνεια.	48
2.10	Σχηματική αναπαράσταση της μεταβολής της θερμοκρασίας ΔT σαν συνάρτηση του χρόνου t .	50
2.11	Σχηματική αναπαράσταση του παλμού λέιζερ που προκύπτει κατά τη	

	διάρκεια της μέτρησης (μπλε καμπύλη) και το καλύτερο fitting που προκύπτει με βάση το μοντέλο Cape-Lehman (κόκκινη καμπύλη).	51
2.12	Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος μέτρησης ZEM-3 συντελεστή Seebeck / ηλεκτρικής αντίστασης.	54
3.1	Ακτινογραφήματα περίθλασης ακτίνων-X κόνεως του Mg ₂ Si (a) αρχικού υλικού, (b, c) μετά τη διαδικασία μηχανικής άλεσης για 40hrs και 60hrs.	64
3.2	Κρυσταλλικό μέγεθος συναρτήσει του χρόνου μηχανικής άλεσης, όπως αυτό υπολογίστηκε με βάση τις PXRD και TEM μελέτες. Μηχανική άλεση των 40 hrs διεξήχθη με τη χρήση (a) μεγάλων μπαλών και (b) μικρών μπαλών για επιπλέον χρόνο.	66
3.3	a) Εικόνα περίθλασης από μια περιοχή του αρχικού υλικού με πολυκρυσταλλικό MgO. Το ένθετο δείχνει ED πρότυπο από ένα μεγάλο κρυσταλλίτη του Mg ₂ Si. b) Χαρακτηριστικό ED πρότυπο του πολυκρυσταλλικού υλικού για όλα τα υλικά που υπέστησαν μηχανική άλεση. Τα τόξα δείχνουν τις θέσεις των ακτίνων που περιθλούνται σύμφωνα με τα PDF αρχεία για το Mg ₂ Si και MgO. Ο κενός φωτεινός κύκλος δείχνει την θέση του στόχου διαφράγματος που χρησιμοποιείται προκειμένου να πάρει τις εικόνες σκοτεινού πεδίου.	68
3.4	Εικόνα σκοτεινού πεδίου από το αρχικό υλικό δείχνει ένα απλό κρύσταλλο μεγαλύτερο από 1 μm.	68
3.5	Εικόνες σκοτεινού πεδίου από υλικά που έχουν υποστεί μηχανική άλεση για 40 (a), 70 (b), 70&10 (c) and 40&40 hours (d).	69
3.6	Κατανομή μεγέθους κρυσταλλιτών για διαφορετικούς χρόνους μηχανικής άλεσης	70
3.7	HRTEM μικρογραφία για υλικό που έχει υποστεί 40 ώρες μηχανική άλεση. Τα όρια των κρυστάλλων δηλώνονται με λευκές γραμμές. Η μαύρη οριακή γραμμή δείχνει ένα μεγάλο κρύσταλλο Mg ₂ Si, του οποίου η αντίστοιχη FFT παρουσιάζεται στο ένθετο.	71
3.8	(a) FFT της HRTEM μικρογραφίας και (b) inverse FFT reconstruction (αντίστροφη ανακατασκευή FFT) επιβεβαιώνοντας την ανάπτυξη των δύο φάσεων σε διαφορετικούς νανοκρυστάλλους.	71
3.9	Log-Normal fitting (λογαριθμική-κανονική) του μεγέθους της κατανομής για (a) 5hrs, (b) 40hrs και (c) 40&15hrs. Σημειώνεται ότι η καλύτερη προσαρμογή δεδομένων λαμβάνεται για 5hrs και 40hrs όταν χρησιμοποιούνται οι δύο Log-Normal καμπύλες (κάτω καμπύλες), αντί για μόνο μία (πάνω καμπύλες).	74
3.10	Θέση, ύψος και το πλάτος κορυφής του μεγέθους της κατανομής συναρτήσει του χρόνου μηχανικής άλεσης.	75
3.11	Εικόνα SEM του αρχικού Mg ₂ Si και του υλικού που υπέστη μηχανική άλεση χρησιμοποιώντας μόνο μεγάλες μπάλες (40hrs και 70hrs) και μικρές μπάλες (70&10hrs, 40&15hrs και 40&40hrs) κατά τη μηχανική άλεση.	77
3.12	Κατανομή μεγέθους σωματιδίων όπως εκτιμάται με βάση τις εικόνες SEM.	78
3.13	(a) Πειραματικά φάσματα ανακλαστικότητας (κενοί κύκλοι) από το αρχικό υλικό και τα υλικά που υπέστησαν μηχανική άλεση (40 και 70&10hrs) και το καλύτερο υπολογισμένο fitting (συνεχείς γραμμές)	

	στην περιοχή συχνοτήτων 100 - 700 cm^{-1} . Τα φάσματα μετατοπίζονται κάθετα το ένα στο άλλο για λόγους σαφήνειας. (b) Kramers - Kronig ελήφθη $\text{Im}(\epsilon)$ φάσματα στην περιοχή συχνοτήτων 200 - 700 cm^{-1} . Τα φάσματα κανονικοποιούνται στη μέγιστη τιμή στα $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$.	80
3.14	Μπάλες και δοχείο σφαιρόμυλου, από ανοξείδωτο χάλυβα, μετά το πέρας της ξηρής μηχανικής κραμάτωσης.	84
3.15	Ακτινογράφημα υλικού που υπέστη 90 ώρες υγρή μηχανική κραμάτωση.	85
3.16	Βαθμός Μηχανικής Κραμάτωσης (DMA) σαν συνάρτηση του χρόνου μηχανικής άλεσης.	85
3.17	Πρότυπα ακτινογραφήματα (PXRD) των υλικών που υπέστησαν (a) 30 λεπτά και (b) 60 λεπτά μηχανική άλεση.	88
3.18	Ακτινογραφήματα υλικών που υπέστησαν μηχανική άλεση 30 λεπτών (a) και 1 ώρας (b) μετά τη θέρμανση στους 350 °C για 3 ώρες.	91
3.19	Εικόνες SEM των αρχικών σκονών του μαγνησίου (a), πυριτίου (b), σκόνη BMed υλικού (60 λεπτά) (c), και η σκόνη SSRed υλικού (d).	93
3.20	(a) Εικόνα SEM και (b) εικόνα ηλεκτρονίων και χαρτογράφηση των στοιχείων Si και Mg του σφαιριδίου γίνεται από BMed σκόνη.	94
3.21	Εικόνα SEM της SSRed σκόνης μετά από θέρμανση BMed υλικού στους 400 °C για 1 ώρα.	95
3.22	Εικόνες BSE από (a) SSRed υλικό (400 °C / 1 ώρα) και (b) πυροσυσσωματωμένο δισκίο.	95
3.23	Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/λεπτό για BMed δείγματα (1: 60 λεπτά, 2: 30 λεπτά) και Mxed δείγμα (3).	98
3.24	Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 1: 1 K/min, 2: 2.5 K/min, 3: 5 K/min, 4: 10 K/min.	98
3.25	Η εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης συναρτήσει του βαθμού μετατροπής. Ένθετο: $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ συναρτήσει του $\frac{1}{T}$ για τον ίδιο βαθμό μετατροπής α .	102
3.26	Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή Seebeck και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.	104
3.27	Η θερμική αγωγιμότητα του πυροσυσσωματωμένου SSRed-Mg ₂ Si.	104
3.28	Ακτινογραφήματα PXRD του υλικού που υπέστη μηχανική άλεση 60 λεπτών (a) και η αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 600 °C για 1 ώρα (b). Τα υλικά αναφοράς που παρουσιάζονται για σύγκριση.	110
3.29	Μεταβολή της παραμέτρου πλέγματος συναρτήσει της περιεκτικότητας Sb.	111
3.30	Τυπικές μικρογραφίες SEM για τα δείγματα με 1% (a) και 4% (b) πρόσμιξη Sb.	112
3.31	Οπτική φωτογραφία και contour plots της συχνότητας πλάσματος (ω_p) σε όλο το δείγμα για το δείγμα με 1% πρόσμιξη Sb (a) και για το δείγμα με 4% πρόσμιξη Sb (b).	113
3.32	Θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή Seebeck (a), της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (b), της συνεισφοράς πλέγματος στη θερμική	

	αγωγιμότητα (c) και του ZT (d) για το σύστημα $Mg_2Si_{1-y}Sb_y$ ($0 \leq y \leq 0.04$).	116
3.33	Θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή Seebeck (a), της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (b), της συνεισφοράς πλέγματος στη θερμική αγωγιμότητα (c) και του ZT (d) για το σύστημα $Mg_{2+\delta}Si_{1-y}Sb_y$ ($y=0.015$).	118
3.34	Ακτινογραφήματα PXRD του υλικού που υπέστη 60 λεπτά μηχανική άλεση (a) και των υλικών από αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 400 °C για 1 ώρα (b) και 600 °C για 1 ώρα (c). Τα υλικά αναφοράς παρουσιάζονται για σύγκριση.	119
3.35	Refined X-ray powder profile του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τα πειραματικά δεδομένα και η μαύρη γραμμή αντιπροσωπεύει το υπολογιζόμενο προφίλ της σκόνης.	121
3.36	Τυπικές μικρογραφίες SEM των επιφανειών θραύσης του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ για (a) $x=0.01$ και (b) $x=0.035$.	122
3.37	(a) Τυπικά φάσματα ανακλαστικότητας σε θερμοκρασία δωματίου για τα δείγματα Mg_2Si με διάφορα επίπεδα πρόσμιξης Bi και (b) τιμές Mg.	123
3.38	Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (a) και ο συντελεστής Seebeck (b) του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$) συναρτήσει της θερμοκρασίας.	125
3.39	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της συνολικής θερμικής αγωγιμότητας (a) και της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (b) για το $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$).	126
3.40	Η θερμοκρασιακή εξάρτηση (a) του παραγόντα Θ/H ισχύος και (b) του ZT για το $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$).	127
3.41	Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (a), ο συντελεστής Seebeck (b), η θερμική αγωγιμότητα (c) και το ZT (d) του συστήματος $Mg_{2+\delta}Si_{0.975}Bi_{0.025}$ ($0 \leq \delta \leq 0.12$) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.	129
3.42	Ακτινογραφήματα PXRD του αλεσμένου υλικού σε γουδί (a) και του υλικού που προέκυψε από αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 1000 °C για 20 ώρες (b).	133
3.43	Μικρογραφίες SEM των εμπορικών διαθέσιμων σκονών Co (a) και Si (b), του υλικού μετά τη θερμική κατεργασία (SSRed) στους 800 °C για 5 ώρες (c), 800 °C για 25 ώρες (d), 900 °C για 5 ώρες (e), 1000 °C για 5 ώρες (f), 1000 °C για 10 ώρες (g) και 1000 °C για 20 ώρες (h). Τα Σχήματα (a-d, f-h) παρουσιάζουν εικόνες από δευτογενή ηλεκτρόνια και το Σχήμα 2e παρουσιάζει εικόνα από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.	134
3.44	Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) και ο χάρτη κατανομής EDX του στοιχείου O της μήτρας CoSi (a, b). Το σχεδιάγραμμα του χρωματισμού ακολουθείται από μια κλίμακα ουράνιου τόξου, από μπλε (ελάχιστη συγκέντρωση) σε κόκκινο (μέγιστη συγκέντρωση) και δεν αντιστοιχεί σε ποσοτικά αποτελέσματα. Το λευκό πλαίσιο στην εικόνα BSE (a) παρουσιάζει την περιοχή όπου έγινε η στοιχειακή χαρτογράφηση (elemental mapping).	136
3.45	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (a), του συντελεστή Seebeck (b), του παραγόντα Θ/H ισχύος (c), της θερμικής αγωγιμότητας (d), της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (e) και του ZT (f) για τα ψυχρής συσσωμάτωσης δισκία CoSi.	137
3.46	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (a), του	

	συντελεστή Seebeck (b), του παραγόντα Θ/Η ισχύος (c), της θερμικής αγωγιμότητας (d), της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (e) και του ZT (f) για τα πυροσυσσωματωμένα δισκία CoSi.	140
4.1	Ακτινογραφήματα PXRD του μηχανικά αλεσμένου υλικού (a) και του υλικού μετά την αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 1000 °C για 20 ώρες (b). Τα σύμβολα, γεμάτος κύκλος, αστέρι και τικ, αντιστοιχούν στις φάσεις CoSi, Co και Si, αντίστοιχα.	145
4.2	Θεωρητική πυκνότητα, πειραματική πυκνότητα και το πορώδες των πυροσυσσωματωμένων (1-x) CoSi / x SiO ₂ νανοσύνθετων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας SiO ₂ .	145
4.3	Η μορφολογία της σκόνης υλικού που λαμβάνεται μετά από θερμική κατεργασία στους 1000 °C για 20 ώρες.	146
4.4	Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) και οι EDX χάρτες στοιχειακής κατανομής του O για τη μήτρα CoSi (a, b) και το νανοσύνθετο CoSi / 2.5% SiO ₂ (c, d). Το σύστημα χρωματισμού ακολουθεί μια κλίμακα ουράνιου τόξου, από το μπλε (ελάχιστη συγκέντρωση) στο κόκκινο (μέγιστη συγκέντρωση) και δεν αντιστοιχεί σε ποσοτικά αποτελέσματα. Το λευκό πλαίσιο στις εικόνες BSE (a,c) υποδεικνύει την περιοχή όπου διεξήχθη η στοιχειακή χαρτογράφηση.	147
4.5	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (a), του συντελεστή Seebeck (b) και του παραγόντα Θ/Η ισχύος (c) για τα πυροσυσσωματωμένα CoSi / x SiO ₂ νανοσύνθετα δισκία.	149
4.6	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας (a) και της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (b) των πυροσυσσωματωμένων νανοσυνθέτων δισκίων CoSi / x SiO ₂ . (c) Θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου των πυροσυσσωματωμένων νανοσυνθέτων δισκίων CoSi / x SiO ₂ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε SiO ₂ .	150
4.7	Θερμοκρασιακή εξάρτηση του παράγοντα Θ/Η απόδοσης, ZT, για τα πυροσυσσωματωμένα νανοσύνθετα δισκία CoSi / x SiO ₂ .	151
4.8	Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από την “Θεωρία Ενεργού Μέσου” των πυροσυσσωματωμένων (1-x) CoSi / x SiO ₂ νανοσύνθετων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας SiO ₂ .	155
4.9	Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από τις προβλέψεις “φ _M ” και “EMT (CoSi / SiO ₂)”, των πυροσυσσωματωμένων νανοσύνθετων δισκίων CoSi / x SiO ₂ , ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε SiO ₂ .	157
4.10	Ακτινογραφήματα PXRD του μηχανικά αλεσμένου υλικού (a) και του υλικού μετά την αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 1000 °C για 20 ώρες (b). Τα σύμβολα, γεμάτος κύκλος, αστέρι και τικ, αντιστοιχούν στις φάσεις CoSi, Co και Si, αντίστοιχα.	161
4.11	Πυκνότητα των πυροσυσσωματωμένων νανοσύνθετων δισκίων (1-x) CoSi / x Al ₂ O ₃ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας Al ₂ O ₃ .	162
4.12	Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) (a) και οι EDX χάρτες στοιχειακής κατανομής (b-e) των Co, Si O και Al, αντίστοιχα, του νανοσύνθετου CoSi / 7.5% Al ₂ O ₃ . Το σύστημα χρωματισμού ακολουθεί μια κλίμακα ουράνιου τόξου, από το μπλε (ελάχιστη συγκέντρωση) στο κόκκινο (μέγιστη συγκέντρωση) και δεν αντιστοιχεί σε ποσοτικά	

	αποτελέσματα.	164
4.13	Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) (a) και οι EDX χάρτες στοιχειακής κατανομής (b-e) των Co, Si O και Al, αντίστοιχα, του νανოსύνθετου CoSi / 15.0% Al ₂ O ₃ . Το σύστημα χρωματισμού ακολουθεί μια κλίμακα ουράνιου τόξου, από το μπλε (ελάχιστη συγκέντρωση) στο κόκκινο (μέγιστη συγκέντρωση) και δεν αντιστοιχεί σε ποσοτικά αποτελέσματα.	165
4.14	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (a), του συντελεστή Seebeck (b) και του παραγόντα Θ/Η ισχύος (c) για τα πυροσυσσωματωμένα (1-x) CoSi / x Al ₂ O ₃ νανοςύνθετα δισκία.	167
4.15	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας (a) και της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (b) των πυροσυσσωματωμένων νανοςυνθέτων δισκίων (1-x) CoSi / x Al ₂ O ₃ .	168
4.16	Θερμοκρασιακή εξάρτηση του παράγοντα Θ/Η απόδοσης, ZT, για τα πυροσυσσωματωμένα νανοςύνθετα δισκία (1-x) CoSi / x Al ₂ O ₃ .	169
4.17	Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από τη “Θεωρία Ενεργού Μέσου” των πυροσυσσωματωμένων (1-x) CoSi / x Al ₂ O ₃ νανοςύνθετων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας Al ₂ O ₃ .	171
4.18	Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από τις προβλέψεις “φ _M ” και EMT (CoSi/Al ₂ O ₃), των πυροσυσσωματωμένων νανοςύνθετων δισκίων CoSi/x Al ₂ O ₃ , ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Al ₂ O ₃ .	172
4.19	Θεωρητική πυκνότητα, πειραματική πυκνότητα και το πορώδες των πυροσυσσωματωμένων CoSi / x Si ₃ N ₄ νανοςύνθετων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας Si ₃ N ₄ .	176
4.20	Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) (a) και οι EDX χάρτες στοιχειακής κατανομής (b-e) των Co, Si O και N, αντίστοιχα, του νανοςύνθετου CoSi / 2.5% Si ₃ N ₄ . Τα χρώματα είναι ρυθμίζονται/προσαρμόζονται ποιοτικά με βάση στη συγκέντρωση του κάθε στοιχείου ξεχωριστά. Το σύστημα χρωματισμού ακολουθεί μια κλίμακα ουράνιου τόξου, από το μπλε (ελάχιστη συγκέντρωση) στο κόκκινο (μέγιστη συγκέντρωση) και δεν αντιστοιχεί σε ποσοτικά αποτελέσματα.	178
4.21	Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) (a) και οι EDX χάρτες στοιχειακής κατανομής (b-e) των Co, Si O και N, αντίστοιχα, του νανοςύνθετου CoSi / 5.0% Si ₃ N ₄ . Τα χρώματα είναι ρυθμίζονται/προσαρμόζονται ποιοτικά με βάση στη συγκέντρωση του κάθε στοιχείου ξεχωριστά. Το σύστημα χρωματισμού ακολουθεί μια κλίμακα ουράνιου τόξου, από το μπλε (ελάχιστη συγκέντρωση) στο κόκκινο (μέγιστη συγκέντρωση) και δεν αντιστοιχεί σε ποσοτικά αποτελέσματα.	179
4.22	Η ανάλυση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS) των στοιχείων που συλλέχθηκαν από δείγμα νανοςύνθετου υλικού CoSi / x Si ₃ N ₄ , (a) σε περιοχή κόκκου και (b) σε περιοχή ορίων κόκκου.	180
4.23	Εικόνες TEM / HRTEM από το CoSi / 2.5% Si ₃ N ₄ νανοςύνθετο δείγμα. (a) Εικόνα TEM της κύριας φάσης CoSi και των συσσωματωμένων σωματιδίων SiO ₂ . Το SAD pattern και το EDX φάσμα από CoSi και SiO ₂ , αντίστοιχα, παρουσιάζονται ως ένθετα στα (a); (b) Εικόνα HRTEM χαρακτηριστικού νανοςωματιδίου Si ₃ N ₄ στο εσωτερικό της μήτρας CoSi, (c) Εικόνα TEM των κρυσταλλιτών Si ₃ N ₄ ,	

	συσσωματωμένων με άμορφα σωματίδια SiO ₂ . Το SAD pattern ένθετο επιβεβαιώνει τη κρυσταλλικότητα της φάσης Si ₃ N ₄ .	182
4.24	Ευκινησία των πυροσυσσωματωμένων CoSi / x Si ₃ N ₄ νανოსύνθετων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας Si ₃ N ₄ .	183
4.25	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (α), του συντελεστή Seebeck (β) και του παράγοντα Θ/Η ισχύος (γ) για τα πυροσυσσωματωμένα (1-x) CoSi / x Si ₃ N ₄ νανοςύνθετα δισκία.	185
4.26	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας (α) και της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (β) των πυροσυσσωματωμένων νανοςυνθέτων δισκίων CoSi / x Si ₃ N ₄ και (γ) Θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου των πυροσυσσωματωμένων CoSi / x Si ₃ N ₄ νανοςυνθέτων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας Si ₃ N ₄ .	186
4.27	Θερμοκρασιακή εξάρτηση του παράγοντα Θ/Η απόδοσης, ZT, για τα πυροσυσσωματωμένα νανοςύνθετα δισκία CoSi / x Si ₃ N ₄ .	187
4.28	Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από τη «Θεωρία Ενεργού Μέσου» των πυροσυσσωματωμένων (1-x) CoSi / x Si ₃ N ₄ νανοςύνθετων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας Si ₃ N ₄ .	190
4.29	Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από τις προβλέψεις «φ _M », «EMT (CoSi/Si ₃ N ₄)» και «EMT (CoSi/Si ₃ N ₄ /SiO ₂)», των πυροσυσσωματωμένων νανοςύνθετων δισκίων CoSi/x Si ₃ N ₄ , ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Si ₃ N ₄ .	191
4.30	Ακτινογράφημα νανοςύνθετου υλικού 94.0 Bi-doped Mg ₂ Si : 6.0 SiO ₂ .	194
4.31	(a) Refined X-ray powder profile των νανοςύνθετων Mg ₂ Si με πρόσμιξη Bi / SiO ₂ . Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τα πειραματικά δεδομένα και η μαύρη γραμμή αντιπροσωπεύει το υπολογιζόμενο προφίλ της σκόνης. (b) Ακτινογραφήματα PXRD των πυροσυσσωματωμένων δισκίων της μήτρας Mg ₂ Si με πρόσμιξη Bi και (c) Απεικονίζονται οι κορυφές στις 39-41° οι οποίες αντιστοιχούν στη μήτρα Mg ₂ Si με πρόσμιξη Bi και στα νανοςύνθετα Mg ₂ Si με πρόσμιξη Bi / SiO ₂ , αντίστοιχα.	195
4.32	Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (α), του συντελεστή Seebeck (β) και του παράγοντα Θ/Η ισχύος (γ) για τα πυροσυσσωματωμένα νανοςύνθετα δισκία Mg ₂ Si με πρόσμιξη Bi /SiO ₂ .	198
4.33	Θερμοκρασιακή εξάρτηση (α) της θερμικής αγωγιμότητας και (β) της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος για τα πυροσυσσωματωμένα νανοςύνθετα δισκία Mg ₂ Si με πρόσμιξη Bi /SiO ₂ .	199
4.34	Θερμοκρασιακή εξάρτηση του παράγοντα Θ/Η απόδοσης (ZT) για τα πυροσυσσωματωμένα νανοςύνθετα δισκία Mg ₂ Si με πρόσμιξη Bi /SiO ₂ .	200
4.35	Θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από τη «Θεωρία Ενεργού Μέσου (EMT)» των πυροσυσσωματωμένων νανοςύνθετων δισκίων Mg ₂ Si με πρόσμιξη Bi / SiO ₂ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε SiO ₂ .	202

Κατάλογος Πινάκων

Αριθμός Πίνακα		Σελίδα
2.1	Παρασκευή νανοσύνθετων υλικών Mg_2Si και $CoSi$ με διαφορετικές συγκεντώσεις και είδη νανοσκονών.	32
3.1	Παράμετροι μηχανικής άλεσης.	61
3.2	Κωδικοί δειγμάτων (αντιστοιχούν στη μηχανική άλεση χρησιμοποιώντας μεγάλες και μικρές μπάλες, αντίστοιχα, δηλαδή 40&15hrs σημαίνει 40hrs μηχανική άλεση με μεγάλες μπάλες και επιπλέον 15hrs με μικρές μπάλες), ο συνολικός χρόνος μηχανικής άλεσης και το είδος των μετρήσεων για κάθε δείγμα.	62
3.3	Μέσο μέγεθος σωματιδίων και τυπική απόκλιση εκτιμώνται με βάση την ανάλυση εικόνων SEM.	76
3.4	Fitting phonon parameters (Προσαρμογή των παραμέτρων φωνονίων) όπως λαμβάνονται από την ανάλυση διασποράς των πειραματικών φασμάτων ανακλαστικότητας.	81
3.5	Παράμετροι κατά τη μηχανική άλεση και τη παρασκευή δισκίων μέσω ψυχρής συσσωμάτωσης και μέσω πυροσυσσωμάτωσης.	86
3.6	Οι συνθήκες της θερμοκρασίας θέρμανσης και της χρονικής διάρκειας (στη μέγιστη θερμοκρασία), στις οποίες ο σχηματισμός φάσης Mg_2Si ολοκληρώθηκε ή όχι.	89
3.7	Ο συντελεστής Hall (R_H), η συγκέντρωση φορέων (n) και ευκινησία φορέων (μ) του αναπτυσσόμενου Mg_2Si σε θερμοκρασία δωματίου, σε σύγκριση με δεδομένα από τη βιβλιογραφία, για δείγματα που παρασκευάζονται από διαφορετικές μεθόδους.	103
3.8	Παράμετροι που λήφθηκαν υπόψη κατά τη διάρκεια της Μηχανικής Άλεσης, της παρασκευής δισκίων τόσο μέσω ψυχρής συσσωμάτωσης όσο και μέσω πυροσυσσωμάτωσης.	107
3.9	Σύνθεση, τύπος αγωγιμότητας, συγκέντρωση φορέων, συντελεστής Seebeck, ευκινησία ηλεκτρονίων, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου για το Mg_2Si με προσμίξεις Sb ($Mg_2Si_{1-y}Sb_y$, $0 \leq y \leq 0.04$) στους 300K.	108
3.10	Ποσοτική ανάλυση του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$) των παραμέτρων πλέγματος και των κλασμάτων όγκου των φάσεων Mg_2Si και MgO .	120
3.11	Θ/Η Ιδιότητες του Mg_2Si με πρόσμιξη Bi ($Mg_2Si_{1-x}Bi_x$, $0 \leq x \leq 0.035$) στους 300K.	123
3.12	Θ/Η Ιδιότητες του $Mg_{2+\delta}Si_{0.975}Bi_{0.025}$ ($0 \leq \delta \leq 0.12$) στους 300K.	124
3.13	Οι συνθήκες της θέρμανσης (θερμοκρασία, διάρκεια) κατά την οποία ολοκληρώθηκε ή όχι ο σχηματισμός της φάσης $CoSi$.	132
4.1	Θερμοηλεκτρικές Ιδιότητες νανοσύνθετων $CoSi / x SiO_2$ ($0 \leq x \leq 15\%$) στους 300K.	148
4.2	Κλάσματα όγκου και τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος που χρησιμοποιήθηκαν για την EMT ανάλυση.	153
4.3	Κλάσμα Όγκου των πόρων των νανοσύνθετων $(1-x) CoSi / x SiO_2$ ($0 \leq x \leq 15\%$) στους 300K.	155

4.4	Κλάσμα Όγκου των πόρων και Θ/Η ιδιότητες των νανοσύνθετων (1-x) CoSi / x Al ₂ O ₃ (0≤x≤15%) στους 300K.	162
4.5	Κλάσματα όγκου και τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος που χρησιμοποιήθηκαν για την EMT ανάλυση.	170
4.6	Θεωρητική πυκνότητα, πειραματική πυκνότητα και το πορώδες των πυροσυσσωματωμένων νανοσύνθετων δισκίων (1-x) CoSi / x Si ₃ N ₄ (0≤x≤10%) στους 300K.	176
4.7	Θερμοηλεκτρικές Ιδιότητες CoSi νανοσύνθετων (0≤x≤10%) στους 300K.	183
4.8	Κλάσματα όγκου και τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος που χρησιμοποιήθηκαν για την EMT ανάλυση.	188
4.9	Κλάσμα Όγκου των πόρων των νανοσύνθετων (1-x) CoSi / x Si ₃ N ₄ (0≤x≤10%) στους 300K.	190
4.10	Ποσοτική ανάλυση του Mg ₂ Si με πρόσμιξη Bi / SiO ₂ (0≤x≤0.05) των κλασμάτων όγκου των φάσεων Mg ₂ Si και MgO.	196
4.11	Ηλεκτρική, θερμική και θερμική αγωγιμότητα πλέγματος των νανοσυνθέτων Mg ₂ Si με πρόσμιξη Bi / SiO ₂ (0≤x≤7.5%) στους 300 K.	197
4.12	Κλάσματα όγκου και τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος που χρησιμοποιήθηκαν για την EMT ανάλυση.	201

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη των θερμοηλεκτρικών (Θ/Η) υλικών αποτελεί σύγχρονο αντικείμενο σε θέματα έρευνας και τεχνολογίας προηγμένων υλικών σε παγκόσμιο επίπεδο επειδή ακριβώς σχετίζεται άμεσα με συστήματα ενέργειας. Πέρα από την εφαρμογή τους να αξιοποιούν την «χαμένη-διαφεύγουσα» θερμότητα που εκλύεται ως παραπροϊόν από διάφορες διεργασίες και να τη μετατρέπουν σε χρήσιμη ηλεκτρική ενέργεια, τελευταία ιδιαίτερο ενδιαφέρον ελκύει και η απευθείας μετατροπή ηλιακής θερμικής ενέργειας σε ηλεκτρική μέσω της Θ/Η τεχνολογίας [1].

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται στις Θ/Η διατάξεις είναι κυρίως ημιαγωγοί. Οι αυξημένες απαιτήσεις των εφαρμογών οδηγούν στη συνεχή αναζήτηση βελτιωμένων υλικών με στόχο την ενίσχυση της Θ/Η απόδοσης. Τα υποψήφια υλικά για τις θερμοηλεκτρικές εφαρμογές πρέπει να έχουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλό συντελεστή Seebeck και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, έτσι ώστε ο θερμοηλεκτρικός δείκτης ZT να υπερβεί καταρχήν το 1 [2]. Για υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιούνται σήμερα κατά κύριο λόγο υλικά που είναι βασισμένα σε διαφορετικά συστήματα όπως $PbTe$ [3] και $Si-Ge$ [1] ενώ ερευνώνται και άλλα όπως πυριτίδια [1], skutterudites [4,5] και οξειδία [6-8] για θερμοκρασίες μέχρι 1300K.

Οι ενώσεις του πυριτίου αποτελούν πλεονεκτικότερη επιλογή λόγω της άφθονης παροχής της πρώτης ύλης στη φύση καθώς επίσης και την μη-τοξικότητα που συνάδει με την προτεραιότητα για φιλική στο περιβάλλον και στον άνθρωπο τεχνολογία. Το Mg_2Si είναι ένα πολλά υποσχόμενο υλικό με σημαντικά πλεονεκτήματα όπως (α) παρουσιάζει ήδη υψηλή Θ/Η απόδοση $ZT=1,1$ από ανάμιξή του με Sn στους 900K [9] και $ZT=0,86$ στους 862 K από ανάμιξή του με Bi [10], (β) απευθύνεται σε υψηλές θερμοκρασίες εφόσον εμφανίζεται σταθερό (γ) έχει χαμηλή πυκνότητα και ευνοεί στην ανάπτυξη οικονομικών συστημάτων.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η σύνθεση αυτού του υλικού παρουσιάζει δυσκολίες, κυρίως λόγω της μεγάλης διαφοράς στα σημεία τήξης των Mg και Si . Βασικά, το σημείο βρασμού (1380K) του Mg είναι κοντά στο σημείο τήξης του Mg_2Si (1358K). Έτσι, αυτό

προκαλεί προβλήματα με τη σύνθεση. Όπως αναφέρθηκε από άλλες ομάδες επιτυχημένες τεχνικές, βασισμένες στη τήξη (τεχνικές τήξεως, melting technology), είναι: 1) τήξη μέσω επαγωγής (Induction melting) [11] και 2) η κατακόρυφη ανάπτυξη με Bridgman (Vertical Bridgman growth) [12]. Επιπλέον, υπάρχει μεγάλο ενδιαφέρον σε τεχνικές στερεάς κατάστασης όπως: 1) το spark plasma sintering [10] καθώς και 2) η μηχανική κραμάτωση (Mechanical Alloying) [13], η οποία δεν ήταν επιτυχής λόγω της συσσωμάτωσης. Τέλος, άλλες ομάδες χρησιμοποιούν τις τεχνολογίες κόνεως (powder technology) στη σύνθεση, με κύρια πλεονεκτήματα τη δυνατότητα μαζικής παραγωγής, την εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα, την εύκολη διαμόρφωση σε διάφορα σχήματα και πάνω από όλα το χαμηλό κόστος συγκριτικά με τις συνήθεις τεχνικές ανάπτυξης νανοδομών.

Πρόσφατα, όλες οι έρευνες οδηγούν τα Θ/Η υλικά προς το «μονόδρομο» των νανο-υλικών. Δομές με νανο-χαρακτηριστικά έχουν ήδη προβλεφθεί από τη θεωρία [14] να παρουσιάζουν σημαντικά αυξημένο ZT και έχουν επιβεβαιωθεί αρχικά και πειραματικά όπως στην περίπτωση των υπερδομών Bi₂Te₃/Sb₂Te₃ [15] με ZT μέχρι και 2.4 και των PbTe κβαντικών τελειών με ZT=2 στους 300K [16]. Φυσικά η εφαρμογή τέτοιων τεχνολογιών σε εμπορικό επίπεδο δεν είναι ρεαλιστική, αλλά διαφαίνεται η νέα προοπτική. Τα νανοςύνθετα υλικά μπορούν να συνδυάζουν τις βελτιωμένες ιδιότητες [2] αλλά και το χαμηλό κόστος που κάνουν την τεχνολογία προσιτή σε επίπεδο εφαρμογών. Η ανάπτυξη τους γίνεται με διάφορες τεχνικές όπως τεχνικές κόνεως που προτιμώνται από τη βιομηχανία λόγω μαζικής παραγωγής, όπως προαναφέρθηκε. Αξίζει να σημειωθεί ότι εμείς θα επιδιώξουμε την ανάπτυξη νανοςύνθετων υλικών βασισμένων σε υλικά της οικογένειας Mg₂Si (η μία από τις δύο οικογένειες υλικών της προύσας διατριβής), με τη χρήση τεχνολογιών κόνεως, σύμφωνα με τα πιο πάνω πλεονεκτήματα της τεχνικής, με στόχο τις βελτιωμένες Θ/Η ιδιότητες. Βιβλιογραφικά έχει επιβεβαιωθεί ότι αυτά τα υλικά πλεονεκτούν έναντι των συμβατικών θερμοηλεκτρικών υλικών ίδιας χημικής σύστασης [2,17-20]. Τέλος, η εφαρμογή της ιδέας ανάπτυξης νανοςύνθετων υλικών με τεχνολογίες κόνεως έχει εφαρμοστεί σε διάφορα συστήματα, ενώ στα πυριτίδια μέχρι σήμερα έχουν παρουσιαστεί πολύ λίγες δουλειές [21].

1.2 ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ Θ/Η ΑΠΟΔΟΣΗΣ (THERMOELECTRIC FIGURE OF MERIT)

Σύμφωνα με τους νόμους της θερμοδυναμικής η απόδοση των μετατροπέων μελετάται μέσω της Θ/Η απόδοσης [1]:

$$ZT = \frac{\sigma \cdot S^2}{k} \cdot T, \quad (1.1)$$

σ : ηλεκτρική αγωγιμότητα

$S = - \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta T}$: συντελεστής Seebeck

k : θερμική αγωγιμότητα

T : απόλυτη θερμοκρασία

$\sigma \cdot S^2$: παράγοντας Θ/H ισχύος (PF).

Ένα καλό Θ/H υλικό θα πρέπει να έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα για την ελαχιστοποίηση θερμότητας Joule, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα έτσι ώστε να υφίσταται η επιθυμητή θερμοκρασιακή διαφορά και υψηλό συντελεστή Seebeck για να μεγιστοποιήσει τη μετατροπή της θερμότητας σε ηλεκτρική ενέργεια. Ως εκ τούτου, ο στόχος της επιστήμης των υλικών είναι να βρεθούν υλικά με τη μεγαλύτερη δυνατή τιμή του ZT [22] ή, σύμφωνα με τον Slack: «να βρεθεί ένα ασυνήθιστο υλικό που να έχει θερμικές ιδιότητες αντίστοιχες με αυτές του γυαλιού και ηλεκτρικές ιδιότητες αντίστοιχες ενός κρυσταλλικού υλικού» (“find a rather unusual material, a phonon-glass electron crystal”) [22].

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σ δίνεται από την Σχέση 1.2:

$$\sigma = e \cdot (\mu_n \cdot n + \mu_p \cdot p) \quad , \quad (1.2)$$

όπου :

μ_n : ευκινησία ηλεκτρονίων

μ_p : ευκινησία οπών

n : συγκέντρωση ηλεκτρονίων

p : συγκέντρωση οπών

Ο συντελεστής Seebeck, S , δίνεται από την έκφραση Mott [23]:

$$S = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B}{q} \cdot k_B \cdot T \cdot \left\{ \frac{d[\ln \sigma(E)]}{dE} \right\}_{E=E_F} = \frac{\pi^2}{3} \cdot \frac{k_B}{q} \cdot k_B \cdot T \cdot \left\{ \frac{1}{n} \cdot \frac{dn(E)}{dE} + \frac{1}{\mu} \cdot \frac{d\mu(E)}{dE} \right\}_{E=E_F} \quad , \quad (1.3)$$

$\sigma(E) = n(E) \cdot q \cdot \mu(E)$

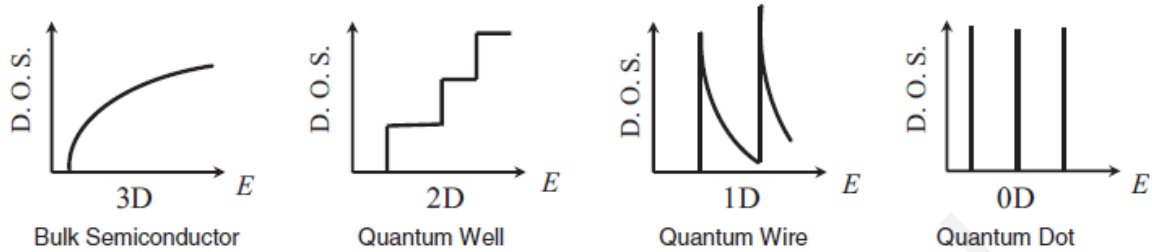
$n(E) = g(E) \cdot f(E)$

$n(E)$: πυκνότητα φορέα στο ενεργειακό επίπεδο E

$g(E)$: πυκνότητα καταστάσεων στο ενεργειακό επίπεδο E

$f(E)$: πιθανότητα ότι ένα επίπεδο με την ενέργεια E θα πρέπει να συμπληρωθεί από ένα ηλεκτρόνιο.

Η πυκνότητα καταστάσεων και επομένως ο συντελεστής Seebeck εξαρτάται από την διάσταση του μελετημένου δείγματος, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.1.



Σχήμα 1.1: Πυκνότητα καταστάσεων για 3D, 2D, 1D και 0D του νέφους των ηλεκτρονίων σε συμβατικό (bulk) υλικό, κβαντικό πηγάδι, κβαντικό νήμα και κβαντική τελεία, αντίστοιχα.

Ο συντελεστής Seebeck μπορεί να έχει είτε θετικό είτε αρνητικό πρόσημο. Είναι θετικός εάν οι φορείς πλειονότητας είναι οπές και είναι αρνητικός αν οι φορείς πλειονότητας είναι ηλεκτρόνια και έχει συνεισφορές και από ηλεκτρόνια και οπές. Αν το φορτίο φορέων των δύο προσήμων είναι παρόν ο προκύπτων συντελεστής Seebeck δίνεται από [24]:

$$S = \frac{S_n \cdot \sigma_n + S_p \cdot \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \quad , \quad (1.4)$$

Ως εκ τούτου, τα δείγματα υποδηλώνουν χαμηλές τιμές θερμοϊσχύος. Σε ημιαγωγούς μπορεί κανείς να έχει και ηλεκτρόνια και οπές που συνεισφέρουν στη μεταφορά. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες ή στενού χάσματος υλικών (narrow-gap materials), δεδομένου ότι ζεύγη ηλεκτρονίου-οπής μπορούν να διεγείρονται θερμικά. Από την άλλη πλευρά, τα υλικά με μεγάλα ενεργειακά χάσματα, όπως οι μονωτές υποδηλώνουν υψηλό συντελεστή Seebeck.

Η θερμική αγωγιμότητα είναι το άθροισμα των δύο συνεισφορών, μία κ_{lattice} των φωνονίων και η άλλη κ_{carriers} των φορέων αγωγιμότητας. Σύμφωνα με το νόμο των Wiedemann-Franz:

$$\kappa_{\text{carriers}} = L \cdot T \cdot \sigma \quad , \quad (1.5)$$

ο λόγος της ηλεκτρονικής συνιστώσας της θερμικής αγωγιμότητας με την ηλεκτρική αγωγιμότητα ισούται με το LT , όπου L είναι ο αριθμός Lorentz. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο

αριθμός Lorentz L εξαρτάται από την συγκέντρωση φορέων. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο αριθμός Lorentz (L) υπολογίστηκε με βάση τις μετρήσεις του συντελεστή Seebeck καθώς και υποθέτοντας σκέδαση από ακουστικά φωνόνια, σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις από τη στατιστική Fermi-Dirac:

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left[\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right]$$

$$L = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left[\frac{3F_0(\eta)F_2(\eta) - 4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right] \quad , \quad (1.6)$$

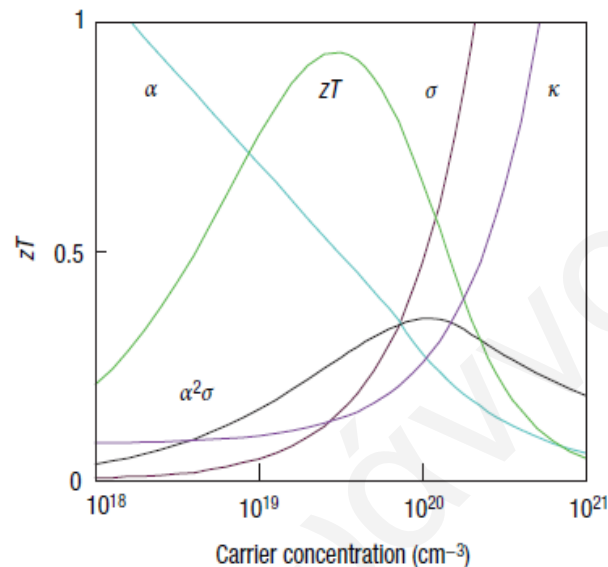
$$F_i(\eta) = \int_0^\infty \frac{x^i dx}{1 + \exp(x - \eta)}$$

όπου η είναι η ανηγμένη ενέργεια Fermi ($E_F/k_B T$), $F_i(\eta)$ είναι τα ολοκληρώματα Fermi-Dirac, k_B η σταθερά Boltzman. Η συνιστώσα πλέγματος της θερμικής αγωγιμότητας εξαρτάται από τις ταλαντώσεις του πλέγματος και είναι μεγαλύτερη για κρυστάλλους υψηλής συμμετρίας που αποτελούνται από άτομα ελαφριών στοιχείων και στους οποίους οι δονήσεις πλέγματος λόγω της θερμοκρασίας έχουν μικρό πλάτος [2], ενώ είναι χαμηλότερη για άμορφα υλικά.

Συνοψίζοντας, τα μέταλλα (υλικά με υψηλή συγκέντρωση φορέων) εμφανίζουν υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζονται επίσης από υψηλή ηλεκτρονική συνιστώσα της θερμικής αγωγιμότητας και χαμηλές τιμές θερμοϊσχύος. Τέλος, οι ποσότητες S , σ και κ για τα συμβατικά τρισδιάστατα κρυσταλλικά συστήματα είναι αλληλένδετες, επομένως η μεταβολή του καθενός από αυτά τα τρία μεγέθη ξεχωριστά είναι σχεδόν αδύνατη. Ωστόσο, εάν η διάσταση μειώνεται, η νέα μεταβλητή του μεγέθους γίνεται διαθέσιμη. Καθώς πλησιάζει το μέγεθος των νανομέτρων, όπως προείπαμε, είναι δυνατόν να προκληθούν δραματικές διαφορές στην πυκνότητα των ηλεκτρονικών καταστάσεων, επιτρέποντας νέες δυνατότητες για την ανεξάρτητη μεταβολή των S , σ και κ [25]. Επιπλέον, η σκέδαση των φωνονίων είναι ισχυρότερη όταν το μέγεθος του δείγματος σε τουλάχιστον μία κατεύθυνση είναι μειωμένη, ενώ η σκέδαση των φορέων φορτίου δεν επηρεάζεται λόγω της μικρής μέσης ελεύθερης διαδρομής τους [22]. Εντωμεταξύ, οι ημιαγωγοί που έχουν ηλεκτρόνια και οπές εμφανίζουν χαμηλό συντελεστή Seebeck και υψηλή τιμή της ηλεκτρονικής συνιστώσας της θερμικής αγωγιμότητας. Τέλος, οι μονωτές υποδηλώνουν υψηλό συντελεστή Seebeck αλλά χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Από τον ορισμό του ZT, ένα καλό Θ/H υλικό χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και θερμοϊσχύ και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα. Κατά συνέπεια, όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2, καλά Θ/H υλικά είναι τυπικοί ημιαγωγοί με υψηλή συγκέντρωση προσμίξεων

όπου η συγκέντρωση φορέων κυμαίνεται γενικά μεταξύ 10^{19} και 10^{21} φορείς ανά cm^3 . Την ίδια στιγμή, ο C. Wood, υποστηρίζει ότι ημιαγωγοί τόσο με στενή (narrow) όσο και με ευρεία (broad) τύπου ζώνη θα μπορούσαν να είναι υποψήφια Θ/Η υλικά, εφόσον πληρούν ορισμένες απαιτήσεις.



Σχήμα 1.2: Η εξάρτηση του συντελεστή Seebeck, της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας και του ZT από τη συγκέντρωση ελευθέρων φορέων φορτίου [22].

1.3 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑ Θ/Η ΑΠΟΔΟΣΗΣ

Η φιλοσοφία για αύξηση του ZT, από τη δεκαετία του '70 μέχρι και σήμερα, βασιζόταν στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας μέσω στερεών διαλυμάτων (solid solutions), grains κτλ. Το τελευταίο διάστημα ξεκίνησε να βασίζεται και στην αύξηση του παραγόντα Θ/Η ισχύος μέσω αύξησης του συντελεστή Seebeck, μέσω τροποποίησης ταινιών (band engineering), όμως η νέα τάση στη βελτιστοποίηση του παράγοντα Θ/Η απόδοσης βασίζεται τόσο στην αύξηση του παραγόντα Θ/Η ισχύος αλλά και στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας μέσω της πανοσκοπικής προσέγγισης. Πιο κάτω θα αναφέρουμε παραδείγματα αυτών των φιλοσοφιών για τη βελτιστοποίηση του παράγοντα Θ/Η απόδοσης. Πιο συγκεκριμένα, κατά την τελευταία δεκαετία φαίνεται ότι είναι δυνατή η βελτίωση του ZT σε συστήματα νανοκλίμακας χρησιμοποιώντας σκέδαση φωνονίων στις διεπαφές [26] για μείωση της θερμικής αγωγιμότητας [27], κβαντικό περιορισμό (quantum confinement) και φιλτράρισμα φορέων (carrier filtering) [28-31] για βελτίωση του παραγόντα Θ/Η ισχύος (PF).

Αποτελεσματικοί τρόποι για υψηλής απόδοσης Θ/Η υλικά μέσω του ισχυρού συνδυασμού της band engineering και της προσέγγισης hierarchical length-scale [32]. Αυτό μας επιτρέπει να βρούμε κοινά χαρακτηριστικά σε αυτά τα υλικά, και να εξάγουμε/συμπεράνουμε στρατηγικές σχεδιασμού για την ανάπτυξη υλικών PbTe με υψηλή απόδοση.

Αρχικά, θα αναφερθούμε στην αύξηση του ZT μέσω μείωσης της θερμικής αγωγιμότητας, ιδιαίτερα της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τρέχουσα έρευνα στα Θ/Η εστιάζεται σε υλικά με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα πλέγματος και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα [33,34]. Από την άλλη πλευρά, τα μέταλλα έχουν μεγάλο αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων, τα οποία συμβάλλουν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, και θα ήταν ιδανικοί υποψήφιοι για τη μεταφορά Θ/Η ενέργειας. Ωστόσο, τα μέταλλα έχουν πολύ χαμηλό συντελεστή Seebeck που οδηγεί σε χαμηλό Θ/Η συντελεστή απόδοσης (ZT). Ο χαμηλός συντελεστής Seebeck οφείλεται στο ότι όταν η ενέργεια Fermi είναι βαθιά μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας, η συνεισφορά των ηλεκτρονίων με διαφορετικές ενέργειες στη διαδικασία αγωγής (διαφορική αγωγιμότητα) είναι συμμετρική σε σχέση με την ενέργεια Fermi. Αυτή θα μπορούσε να εξηγηθεί από το γεγονός ότι ο αριθμός των διαθέσιμων καταστάσεων σε ένα τυπικό 3D υλικό έχει \sqrt{E} μέσα στη ζώνη αγωγιμότητας. Σε υψηλά επίπεδα προσμίξεων (dopings), η ενέργεια Fermi είναι βαθιά στη ζώνη και η πυκνότητα καταστάσεων εντός του εύρους της θερμικής ενέργειας γίνεται πιο συμμετρική σε σχέση με την ενέργεια Fermi. Η εισαγωγή των ψηλών φραγμάτων εντός του μετάλλου θα επιτρέψει το φιλτράρισμα του θερμού ηλεκτρονίου και έτσι ο συντελεστής Seebeck μπορεί να αυξηθεί σημαντικά. Η θερμική αγωγιμότητα στα μέταλλα κυριαρχείται από την ηλεκτρονική θερμική αγωγιμότητα. Ωστόσο, η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε ένα ψηλό φράγμα μεταλλικού υπερπλέγματος είναι χαμηλή σε σύγκριση με εκείνη στο bulk μέταλλο, και ως εκ τούτου η ηλεκτρονική θερμική αγωγιμότητα μπορεί να είναι συγκρίσιμη με εκείνη των φωνονίων στο φράγμα. Ως εκ τούτου, το ZT επηρεάζεται επίσης από τη θερμική αγωγιμότητα του barrier layer (στρώματος φραγμού). Το ZT για την περίπτωση των conserved lateral momentum παραμένει μικρότερο από 1 στη δομή υπερπλέγματος, και αυξάνει σε περίπου 7 για την περίπτωση των nonconserved lateral momentum. Στην περίπτωση των nonconserved lateral momentum στη διαδικασία θερμοϊονικής εκπομπής, ο αριθμός των θερμών ηλεκτρονίων που διαδίδονται μέσω του φράγματος μπορεί να αυξηθεί δραματικά. Με τη χρήση των εκφυλισμένων ημιαγωγών ή μεταλλικών υπερδομών και ψηλών φραγμάτων, μπορεί να

επιτευχθεί $ZT > 5$ με θερμική αγωγιμότητα πλέγματος 1 W/mK . Οι Moyzhes et al. χρησιμοποίησαν ένα επιχείρημα βασισμένο στην energy relaxation length (ενέργεια μήκους χαλάρωσης) για να παρουσιάσουν τις δυνατότητες των μεταλλικών υπερπλεγμάτων για τις εφαρμογές υψηλού συντελεστή Θ/H απόδοσης, ZT [35].

Επίσης, να σημειώσουμε ότι υπήρξαν δύο εργασίες από τους Venkatasubramanian et al. [15] και Harman et al. [16] σε υλικά με $ZT \sim 2-2.4$ σε θερμοκρασία δωματίου, όπου η κύρια βελτίωση προέρχεται από μείωση στη θερμική αγωγιμότητα πλέγματος. Στην heterostructure integrated thermionic (HIT) coolers (ετεροδομή ολοκληρωμένων θερμοϊονικών ψυκτών) είναι απαραίτητη η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού του φραγμού. Ωστόσο, η απαίτηση για μεγάλο συντελεστή Seebeck μειώνεται δεδομένου ότι το ύψος του φραγμού είναι μία άλλη παράμετρος στον έλεγχο ψύξης στις διεπαφές. Η αύξηση της αποδοτικής τιμής ZT προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Mahan et al. [36], χρησιμοποιώντας πολυστρωματική θερμοϊονική εκπομπή (multilayer thermionic emission). Με βάση αυτή την ιδέα, συντέθηκαν ορισμένες δομές από τους Kim et al. Ωστόσο, λόγω της κακής ποιότητας του υλικού δεν αναφέρθηκε καμία βελτίωση [37]. Αργότερα, υπολογισμοί από τους Radtke et al. [38] έδειξαν ότι στη περιοχή γραμμικής μεταφοράς (linear transport regime), ο παραγόντα Θ/H ισχύος σε πολυστρωματικές θερμοϊονικές συσκευές είναι μικρότερος από ότι ενός θερμοηλεκτρικού, και έτσι το κύριο πλεονέκτημα των superlattices (υπερπλεγμάτων) είναι η μείωση της θερμικής αγωγιμότητας φωνονίων. Οι Mahan και Vining σε μεταγενέστερη δημοσίευση κατέληξαν στο ίδιο συμπέρασμα [39]. Αυτή η ανάλυση ήταν βασισμένη στη γραμμική μεταφορά και στα συμμετρικά φράγματα. Δόθηκε έμφαση στη γραμμικοποιημένη βαλλιστική μεταφορά πάνω από το φράγμα.

Τέλος, μια αποτελεσματική στρατηγική είναι να εισαχθούν νανοδομές σε bulk Θ/H υλικά, οι οποίες επιτρέπουν ποικίλους μηχανισμούς σκέδασης φωνονίων στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας. Στην αναφορά [27], παρουσιάστηκαν βασικά παραδείγματα έτσι ώστε να φανεί η πολύπλοκη σχέση σε όλες τις σχετικές κλίμακες μήκους μεταξύ των διαφόρων μικροδομικών χαρακτηριστικών [σημείο, γραμμή, διεπαφή και μέσης κλίμακας ατέλειες (mesoscale defects), καθώς και ελαστική και πλαστική παραμόρφωση] και της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος σε συστήματα που βασίζονται στις μήτρες PbTe.

Σε αντίθεση με τις προηγούμενες δημοσιεύσεις, οι Shakouri et al. το 1999 πρότειναν υψηλό φράγμα, ιδιαίτερα highly degenerate superlattice structures (εκφυλισμένες δομές υπερπλέγματος) οι οποίες μπορούν να επιτύχουν παραγόντα Θ/H ισχύος μια τάξη μεγέθους

υψηλότερες από τις bulk τιμές [40]. Στην αναφορά [28] επανεξετάστηκε η μεταφορά ηλεκτρονίων κάθετα στη κατεύθυνση του υπερπλέγματος. Έχει αποδειχθεί ότι οι highly degenerate semiconductors (εκφυλισμένοι ημιαγωγοί) και τα υπερπλέγματα που βασίζονται στα μέταλλα, στην quasilinear transport regime (quasilinear περιοχή μεταφοράς) μπορεί να επιτύχουν θερμοηλεκτρικό συντελεστή ισχύος πάνω από αυτόν των bulk τιμών. Η βασική προϋπόθεση στην τελευταία αυτή περίπτωση είναι nonconservation της πλευρικής ώθησης (lateral momentum) κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της θερμοϊονικής εκπομπής. Αυτό θα επιτρέψει σε πολύ μεγαλύτερο αριθμό των θερμών ηλεκτρονίων να συμμετέχουν στην διαδικασία αγωγιμότητας. Σε μία ξεχωριστή δημοσίευση, η θεωρία αυτή για μεταφορά ηλεκτρονίου συγκρίνεται με τα πειραματικά I-V χαρακτηριστικά των InP / InGaAsP HIT ενεργειακών μετατροπών και το dark current για ποικιλία του κβαντικού πηγαδιού υπερύθρων φωτοανιχνευτών. Καλή προσαρμογή βρέθηκε να υπάρχει σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών [41].

Μείωση θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος μέσω σκέδασης μεσο-κλίμακας διαμέσω ορίων

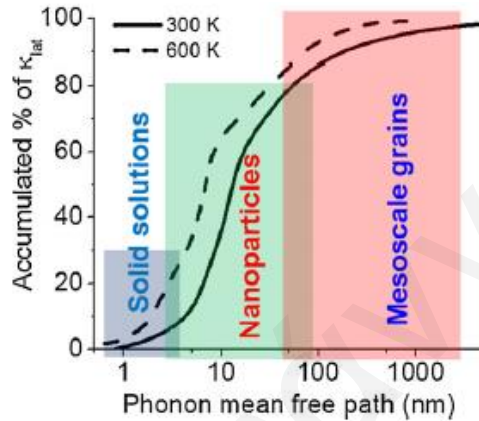
Οι διεπαφές, συμπεριλαμβανομένων των ορίων κόκκων και φάσεων, αντιπροσωπεύουν ασυνέχειες στους δύο κόκκους ή φάσεις στα bulk υλικά. Τα όρια, συνήθως αναφέρονται στα όρια κόκκων, τείνοντας να μειώσουν τόσο την ηλεκτρική όσο και τη θερμική αγωγιμότητα. Τα όρια κόκκων μπορούν να θεωρηθούν ως ατέλειες οι οποίες αλλάζουν την ακαμψία (ή ακουστική εμπέδηση - acoustic impedance) κατά μήκος τους, παρέχοντας έτσι πρόσθετο μηχανισμό για τη σκέδαση φωνονίων.

Πρόσφατα, οι ποικίλες εισφορές στη σκέδαση φωνονίων από δομές σε όλες τις κλίμακες μήκους (δηλαδή ατομική-, νανο- και μεσο-κλίμακα), στις διάφορες μέσες ελεύθερες διαδρομές έχουν υπολογιστεί για τα PbTe [42,43], $\text{PbTe}_{1-x}\text{Se}_x$ [43] και Si [44], τα οποία έχουν μελετηθεί ευρέως, βλέπε Σχήμα. 1.3. Για αυτά τα ειδικά συστήματα, φαίνεται ότι:

- περίπου 25% της τιμής της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος του PbTe συνεισφέρεται από τους τρόπους φωνονίων με μέσες ελεύθερες διαδρομές μικρότερες από 5 nm, το οποίο μπορεί να αποδοθεί κατά κύριο λόγο σε σκέδαση από συνδυασμό ατομικής κλίμακας κράματος στερεού-διαλύματος ή / και εξαρθρώσεις (dislocations), και
- περίπου 55% δίνεται από τρόπους φωνονίων με μέσες ελεύθερες διαδρομές μεταξύ 5 και 100 nm, οι οποίες μπορούν να είναι διάσπαρτες από σωματίδια νανοκλίμακας

ενσωματωμένα στο PbTe και συνδέονται μέσω διεπαφών μεσόφασης και χωρικά κατανεμημένης παραμόρφωσης [42] (Σχήμα 1.3).

- Το υπόλοιπο ~20% της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος στο PbTe, ωστόσο, συνεισφέρει από τρόπους φωνονίων με μέσες ελεύθερες διαδρομές των 0.1-1 μm . Η μέσης κλίμακας δομή κόκκου είναι συγκρίσιμη σε μέγεθος με τη μέση ελεύθερη διαδρομή και ως εκ τούτου μπορεί να διασκορπίσει αξιοσημείωτο κλάσμα αυτών των πρόσθετων φωνονίων.



Σχήμα 1.3: Συνεισφορές φωνονίων με ποικίλες μέσες ελεύθερες διαδρομές με συσσωρευμένη τιμή κ_{lat} για το PbTe σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Φωνόνια με μικρές, μεσαίες και μεγάλες μέσες ελεύθερες διαδρομές μπορούν να είναι διάσπαρτα από ατομικής κλίμακας σημειακές ατέλειες, ιζήματα νανοκλίμακας και μέσης κλίμακας όρια των κόκκων, αντίστοιχα.

Εδώ, θα αναφερθούμε στις προσπάθειες που έγιναν για βελτιστοποίηση του ZT μέσω αύξησης του παραγόντα Θ/H ισχύος και αύξησης του συντελεστή Seebeck. Πολύ πρόσφατα, στα κεραμικά $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ και έπειτα από την προσθήκη Ag, προέκυψε αύξηση του συντελεστή ισχύος, δεδομένου ότι το Ag θα μπορούσε να βελτιώσει τις ηλεκτρικές συνδέσεις μεταξύ των κόκκων κοβαλτίτη, με αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας χωρίς αύξηση σε μεγάλο βαθμό της θερμικής αγωγιμότητας [45,46]. Επιπλέον, σύμφωνα με την αναφορά [31], σε ημιαγώγιμη μήτρα, μεταλλική προσθήκη προκαλεί band bending (κάμψη ζώνης) η οποία δημιουργεί ένα φράγμα δυναμικού (potential barrier). Ένα τέτοιο φράγμα δρα ως φίλτρο ενέργειας από το οποίο ηλεκτρόνια χαμηλής ενέργειας είναι έντονα διάσπαρτα, ενώ τα ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας παραμένουν σχεδόν ανεπηρέαστα. Αυτό το φαινόμενο φιλτραρίσματος (filtering effect) αυξάνει τη μέση ενέργεια ανά φορέα

καταλήγοντας σε μεγαλύτερο συντελεστή Seebeck. Επίσης, στην ίδια αναφορά, αναφέρεται ότι η συνεισφορά της island scattering γίνεται ο κυρίαρχος παράγοντας για τις μεγαλύτερες τιμές του δυναμικού διασύνδεσης (interface potential), και ο συντελεστής Seebeck θα κορεστεί όταν το interface potential φθάσει σε συγκεκριμένη τιμή. Έτσι, οι G.H. Zheng et al. [47] με αυτά τα ενθαρρυντικά αποτελέσματα, προσπάθησαν να βελτιώσουν την θερμοηλεκτρική απόδοση για τις φάσεις Ruddlesden-Popper του κεραμικού $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ από την προσθήκη Ag [$(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_3\text{Ti}_2\text{O}_7 / x \text{ Ag}$, για $x= 0, 0.05, 0.10$ και 0.15]. Τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι η προσθήκη Ag προκάλεσε αύξηση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω αύξησης στη συγκέντρωση φορέων. Με προσθήκη Ag, οι απόλυτες τιμές του συντελεστή Seebeck αυξήθηκαν και στη συνέχεια μειώθηκαν. Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσθήκη Ag ίσως προκαλεί φιλτράρισμα των φορέων χαμηλής ενέργειας στις διεπαφές matrix/inclusion (μήτρας / εγκλείσματος), με αποτέλεσμα τη βελτίωση της απόλυτης τιμής του συντελεστή Seebeck από το $x=0$ έως 0.10 . Ωστόσο, με περαιτέρω αύξηση της περιεκτικότητας Ag, φάνηκε ότι η απόλυτη τιμή του συντελεστή Seebeck μειώνεται. Ωστόσο, για το δείγμα με $x=0.15$, τα σωματίδια Ag μπορούν να συνενωθούν (clustered), η τάση μεταξύ των σωματιδίων $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$, τα οποία γεφυρώνονται (bridged) μέσω των συνενωμένων (clustered) σωματιδίων Ag, γίνεται μικρότερη, ως αποτέλεσμα, ο συντελεστής Seebeck γίνεται μικρότερος σε σύγκριση με το $x=0.10$. Έτσι, όταν η περιεκτικότητα Ag αυξάνει από $x=0.10$ έως 0.15 , η απόλυτη τιμή του συντελεστή Seebeck γίνεται μικρότερη. Η συνολική θερμική αγωγιμότητα για τα δείγματα $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_3\text{Ti}_2\text{O}_7 / x \text{ Ag}$, ($x= 0, 0.05, 0.10$ και 0.15) μειώθηκε με αύξηση της περιεκτικότητας Ag λόγω της ενισχυμένης σκέδασης φωνονίων. Η μέγιστη τιμή ZT έφθασε το 0.12 για το δείγμα με $x=0.10$, λόγω του μεγαλύτερου/υψηλότερου συντελεστή ισχύος, δείχνοντας ότι η προσθήκη Ag είναι πολύ υποσχόμενη προσέγγιση για την ενίσχυση της θερμοηλεκτρικής απόδοσης του $(\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$. Να σημειώσουμε ότι ο υψηλότερος συντελεστής ισχύος προέκυψε λόγω αύξησης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αλλά και λόγω παράλληλης αύξησης του συντελεστή Seebeck από την προσθήκη Ag από $x= 0$ μέχρι 0.10 .

Αύξηση του παραγόντα Θ/Η ισχύος από τροποποίηση ενεργειακών ταινιών (band engineering)

Οι προσπάθειες για μεγιστοποίηση του παραγόντα Θ/Η ισχύος μέσω τροποποίησης ενεργειακών ταινιών (band engineering) [48,49] περιλαμβάνουν τόσο τη βελτιστοποίηση των υπαρχόντων υλικών μέσω προσμίξεων (doping), όσο και τη διερεύνηση των υλικών νανοκλίμακας. Οι στρατηγικές για αύξηση των συντελεστών Seebeck χωρίς να επισκιάζουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα περιλαμβάνουν: τροποποίηση της δομής ζώνης (band structure) από εκφυλισμό πολλαπλών κοιλάδων (valleys) [50], ηλεκτρονικό συντονισμό καταστάσεων [24], φιλτράρισμα electron energy barrier [29,31], synergistic nanostructuring [51], διαφοροποίηση πρόσμιξης [52], και διπολικό φαινόμενο (depressing bipolar effect) σε υψηλή θερμοκρασία [53]. Τρεις τυπικές προσεγγίσεις band engineering είναι:

- Πολλαπλές ζώνες κοιλάδας (Multiple valley bands)

Εδώ, η ηλεκτρική αγωγιμότητα και ως εκ τούτου, ο παραγόντα Θ/Η ισχύος, βελτιώνονται από τη σύγκλιση πολλών «εκφυλισμένων κοιλάδων» εντός της ηλεκτρονικής δομής. Αύξηση του αριθμού εκφυλισμένων κοιλάδων αυξάνει την εντροπία ανά κατηγορία που μπορεί να περάσει μέσα από τα υλικά, οδηγώντας έτσι σε υψηλότερο συντελεστή Seebeck και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί το PbTe [49].

- Καταστάσεις ηλεκτρονικού συντονισμού

Εάν οι προσμίξεις έχουν επίπεδα ενέργειας σε μια ζώνη του μητρικού υλικού, μπορούν να δημιουργήσουν επίπεδα συντονισμού τα οποία μπορεί να στρεβλώσουν την πυκνότητα καταστάσεων κοντά στο επίπεδο Fermi και να συμβάλλουν σε βελτιωμένο συντελεστή Seebeck [48,54]. Αυτό οδηγεί σε αύξηση της ενεργής μάζας των φορέων χωρίς μεταβολή της συγκέντρωσης φορέων, η οποία έχει ως αποτέλεσμα στη βελτίωση του παραγόντα Θ/Η ισχύος. Τυπικό παράδειγμα αποτελεί το PbTe / TI [24].

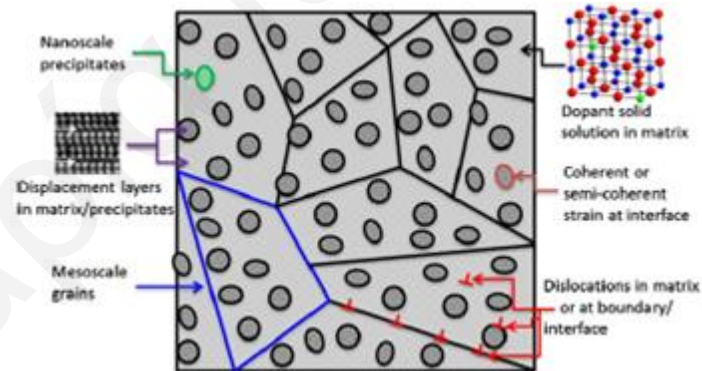
- Διπολικό Φαινόμενο (Bipolar effect)

Για καλύτερη θερμοηλεκτρική απόδοση, μόνο οι φορείς ενός τύπου συμβάλλουν στις διαδικασίες μεταφοράς. Ωστόσο, τα Θ/Η είναι ημιαγωγοί στενής ζώνης (narrow band) και μπορεί να έχουν μικτούς φορείς (οπές και ηλεκτρόνια) σε κάθε ζώνη, ιδιαίτερα σε υψηλή θερμοκρασία, όπου μερικά ηλεκτρόνια στη ζώνη σθένους μπορούν να μεταβούν στην ζώνη

αγωγιμότητας, και το αντίστροφο. Αυτή η διάχυση δημιουργεί ζεύγη ηλεκτρονίων-οπών, το λεγόμενο διπολικό φαινόμενο. Τα διπολικά φαινόμενα είναι μειονέκτημα στη βελτίωση της Θ/H απόδοσης, διότι οι φορείς μειονότητας, διεγείρονται θερμικά σε όλο το χάσμα ζώνης, μειώνοντας σημαντικά τη συνολική θερμοϊσχύ. Υπάρχουν τρεις τρόποι για καταστολή του διπολικού φαινομένου: (1) αύξηση της συγκέντρωσης φορέων, υψηλότερη majority συγκέντρωση φορέων μετατοπίζει το επίπεδο Fermi και μπορεί να μειώσει την εμφάνιση του φαινομένου minority (μειονότητας) φορέων από αύξηση της ενέργειας που απαιτείται για να το πράξουν, (2) αύξηση του band gap, το οποίο μπορεί να καθυστερήσει την εμφάνιση των θερμικά ενεργών φορέων μειονότητας στις υψηλές θερμοκρασίες [55], (3) ανάπτυξη μικροδομής (meso-scale microstructure) με όρια κόκκων στη μεσοκλίμακα [18,53]. Συνήθως διεπαφές στα όρια κόκκων προκαλούν συσσώρευση φορτίου, η οποία παράγει ένα διεπιφανειακό δυναμικό. Αυτό το διεπιφανειακό δυναμικό μπορεί να διασκορπίσει ηλεκτρόνια και οπές, επιδεινώνοντας έτσι το διπολικό φαινόμενο [18]. Ένα τέτοιο παράδειγμα παρουσιάζεται στα bulk κράματα BiSbTe. Επιτυγχάνεται $ZT=1.4$ στους $100\text{ }^\circ\text{C}$ σε p-τύπου νανοκρυσταλλικό bulk κράμα BiSbTe. Ηλεκτρικές μετρήσεις μεταφοράς, σε συνδυασμό με μελέτες μικροδομής και μοντελοποίησης, δείχνουν ότι η βελτίωση του ZT είναι αποτέλεσμα της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας που προκαλείται από αυξημένη σκέδαση φωνονίων από τα όρια των κόκκων και τις ατέλειες.

Και τέλος θα αναφερθούμε στη νέα τάση βελτιστοποίησης του παράγοντα Θ/H απόδοσης, η οποία βασίζεται τόσο στην αύξηση του παραγόντα Θ/H ισχύος αλλά και στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας μέσω της πανοσκοπικής (panoscopic) προσέγγισης. Η κατηγορία των Θ/H υλικών PbTe, με ATe ως δεύτερες φάσεις ($A = \text{Mg}$ [56,57], Ca [58,59], Sr [53,60], Ba [58,59], Cd [61,62]), παρουσιάζουν εξαιρετική Θ/H απόδοση. Σε αυτές τις σειρές, τα ATe νανοσωματίδια τυπικά έχουν μέγεθος 1-10 nm επειδή έχουν πολύ χαμηλό αλλά πεπερασμένο (finite) όριο διαλυτότητας. Έτσι, μπορούν να εισαγάγουν σημειακές ατέλειες (στερεό διάλυμα) και nanostructuring. Περαιτέρω, πολυκρυσταλλικά δείγματα που σχηματίζονται από μηχανική μίξη και άλεση ή επεξεργασία υγρής χημείας, ακολουθούμενη από θερμή συμπίεση ή spark plasma sintering των λεπτών σκονών προσθέτει ασυνέχειες μεσοκλίμακας στη μορφή ορίων των κόκκων. Νανοσωματίδια του Θ/H υλικού μπορούν επίσης να παρασκευαστούν με «υγρές χημικές μεθόδους», τα οποία στη συνέχεια μπορούν να συμπυκνωθούν/συμπιεστούν με θερμή συμπίεση ή spark plasma sintering δημιουργώντας πυκνά δείγματα (dense samples).

Καλούμε πανοσκοπική (panoscopic) προσέγγιση: μια ιεραρχική αρχιτεκτονική σε όλες τις σχετικές κλίμακες μήκους (relevant length-scales), η οποία ενσωματώνει τις έννοιες του band alignment (ευθυγράμμισης ταινιών / ζωνών) και του band engineering (τροποποίηση ταινιών). Αυτό είναι ένα εξαιρετικό παράδειγμα πώς τα bulk συστήματα μπορούν να αξιοποιήσουν όλες τις σχετικές κλίμακες μήκους (Σχήμα 1.4) για επίτευξη της αποτελεσματικής και αποδοτικής σκέδασης φωνονίων και όλες τις σχετικές ηλεκτρονικές τροποποιήσεις ταινιών για παραγωγή υψηλού ZT και μείωση θερμικής αγωγιμότητας για δεδομένο σύστημα υλικού. Αυτή η πανοσκοπική προσέγγιση για βελτιστοποίηση της μικροδομής και για επίτευξη των υψηλών τιμών ZT στα bulk Θ/Η αντλεί την έμπνευσή της από την κλασική μηχανική μεταλλείων, ιδιαίτερα των χαλύβων. Σε αυτά τα μεταλλουργικά συστήματα, η μικροδομή βελτιστοποιείται μέσα από μια σειρά προσθηκών και θερμικής επεξεργασίας για τη δημιουργία επιθυμητής ιεραρχικά αρχιτεκτονικής μικροδομής, που εκτείνεται σε όλες τις σχετικές κλίμακες μήκους. Μια τέτοια μικροδομή βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο για τα bulk Θ/Η και η συνεχιζόμενη πρόοδος στην κατανόηση μιας all-scale μικροδομής υπόσχεται περαιτέρω πρόοδο στον τομέα των Θ/Η. Αυτή η προσέγγιση θα πρέπει να εφαρμοστεί σε άλλα bulk Θ/Η υλικά [53].



Σχήμα 1.4: Σχηματική απεικόνιση όλων των κλιμάκων μήκους (length-scale) δομών για υψηλές επιδόσεις Θ/Η συστήματα όπου παρουσιάζονται οι κύριοι παράγοντες συνεισφοράς για μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος.

Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι, μετά τη στασιμότητα του ZT σε ~ 1 για πολλές δεκαετίες, bulk Θ/Η έχουν επιτύχει τη φαινομενικά εκπληκτική τιμή > 2 . Ωστόσο, μπορεί κανείς να δει εύκολα ότι αυτές οι πρόοδοι έχουν μια υγιή και λογική επιστημονική βάση, όπου

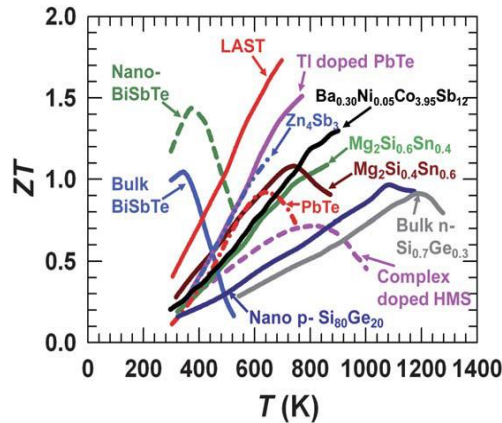
η πρόοδος βασίζεται στη βελτιωμένη κατανόηση του ρόλου της «δομής» τόσο των φορέων μεταφοράς όσο και της σκέδασης φωνονίων. Σαφώς, η επακόλουθη πρόκληση είναι να αυξηθεί η τιμή ZT στο επόμενο κατώφλι, του $ZT=3$. Μια πιθανή προσέγγιση είναι να συνεργήσουν band engineering, διπλή πρόσμιξη και ιεραρχική προσέγγιση κλίμακας - μήκους από ελαχιστοποίηση σκέδασης ηλεκτρονίων και μεγιστοποίηση σκέδασης φωνονίων σε υψηλές θερμοκρασίες, αυξάνοντας έτσι περαιτέρω την τιμή του ZT [56,57,63]. Θεωρητικές εκτιμήσεις παρέχουν περαιτέρω ώθηση για να συνεχιστεί η ενίσχυση της Θ/H απόδοσης και ελπίζουμε ότι θα φτάσει η επιστημονική κοινότητα στον επόμενο στόχο, της αναζήτησης υψηλότερων τιμών ZT .

1.4 Θ/H ΥΛΙΚΑ

1.4.1 ΠΑΡΑΔΟΣΙΑΚΑ Θ/H ΥΛΙΚΑ

Τα Θ/H υλικά που χρησιμοποιούνται σε εμπορικές εφαρμογές φαίνονται στο Σχήμα 1.5. Το Bi_2Te_3 και σχετικές ενώσεις αναφέρονται ως υλικά χαμηλής θερμοκρασίας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε θερμοκρασίες μέχρι περίπου 450K. Αυτά τα υλικά χρησιμοποιούνται σε όλες τις παρούσες συσκευές ψύξης [23]. Bi_2Te_3 συνήθως δημιουργεί στερεό διάλυμα με το Sb_2Te_3 για μείωση της θερμικής αγωγιμότητας [64]. Μέγιστες τιμές του ZT για αυτά τα υλικά είναι τυπικά στο εύρος 0.8 έως 1.1 [65]. Υλικά που βασίζονται σε ομάδα IV τελλουριδίων, όπως PbTe , GeTe και SnTe [66,67], έχουν υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης από εκείνη των κραμάτων Bi_2Te_3 , επομένως, χρησιμοποιούνται περίπου μέχρι 850K και παρουσιάζουν ZT γύρω στο 0.8. Υψηλής θερμοκρασίας Θ/H γεννήτριες χρησιμοποιούν πυρίτιο-γερμάνιο κράματα και για τα n- και p-τύπου πόδια και λειτουργούν μέχρι 1300K [68]. Το ZT αυτών των υλικών είναι αρκετά χαμηλό, λόγω της σχετικά υψηλής θερμικής αγωγιμότητας της δομής διαμαντιού.

Για ψύξη κάτω των 200K, το καλύτερο Θ/H είναι το κράμα του αντιμονίου στο βισμούθιο ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$), το οποίο εμφανίζει $ZT=1.39$ στους 390K [69]. Θ/H υλικά με $ZT \geq 4$ θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν προκειμένου να επιτευχθεί το 30% της απόδοσης του κύκλου Carnot [70].



Σχήμα 1.5: Ο παράγοντας Θ/H απόδοσης (ZT) των παραδοσιακών υλικών ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. (Ανατύπωση από αναφορά [71].)

1.4.2 ΝΕΑ ΥΛΙΚΑ

Στις αρχές της δεκαετίας του 1990 η ερευνητική κοινότητα παρακινήθηκε να βρει νέες κατευθύνσεις που θα οδηγήσουν σε Θ/H υλικά με καλύτερη απόδοση, με αποτέλεσμα, δύο διαφορετικές ερευνητικές προσεγγίσεις λήφθηκαν για την ανάπτυξη της επόμενης γενιάς των νέων Θ/H υλικών:

- α) με τη χρήση νέων οικογενειών των bulk υλικών και
- β) με τη χρήση χαμηλοδιάστατων συστημάτων γνωστών υλικών.

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1990, αυτές οι δύο προσεγγίσεις αναπτύχθηκαν ανεξάρτητα και κυρίως κατά μήκος διαφορετικών κατευθύνσεων. Πιο πρόσφατα οι δύο προσεγγίσεις φαίνεται να έρχονται και πάλι μαζί, καθώς το Θ/H πεδίο αναπτύσσει και προσελκύει μεγαλύτερη προσοχή από τη βιομηχανία [22]. Μερικά από αυτά τα νέα συστήματα αναφέρονται πιο κάτω.

1.4.2.1 ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΑ Θ/H ΥΛΙΚΑ

Νανοδομημένα υλικά είναι στερεά που αποτελούνται από δομικές μονάδες με χαρακτηριστικό μέγεθος μικρότερο από 100nm σε διάμετρο σωματιδίου, μέγεθος κόκκου ή πάχος στρώματος. Νανοδομημένα Θ/H περιλαμβάνουν ημιαγώγιμα κβαντικά πηγάδια, δομές υπερπλέγματος, νανοσύρματα και κβαντικές τελείες [24]. Μερικά παραδείγματα είναι:

- a) $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ υπερδομές απέδειξαν ότι η σκέδαση των φωνονίων από τις διεπαφές μείωσε τη θερμική αγωγιμότητα περισσότερο από την ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς το ZT έγινε 2.5 φορές μεγαλύτερο ($ZT=2.34$) από εκείνη του συνηθισμένου/παραδοσιακού $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ [15].
- b) Οι Harman et al. [16,72] ανέφεραν την παρασκευή υπερδομών λεπτού υμενίου κβαντικής τελείας (QDSL) βασισμένο στο PbTe και PbSe χρησιμοποιώντας τη μοριακή δέσμη επιταξίας. Χρησιμοποιώντας Bi ως n-τύπου πρόσμιξη για αυτή την QDSL, επιτυγχάνεται $ZT=1.6$ στους 300K το οποίο αυξάνεται σε 3.5 στους 570K.
- c) Οι Song et al. [73] ανέφεραν πειραματικά αποτελέσματα για την θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας στη κάθετη διατομή των skutterudite λεπτών υμενίων και υπερδομών. Τα υμένια που εξετάστηκαν περιλαμβάνουν IrSb_3 , CoSb_3 και $\text{Ir}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Sb}_3$ μονο-στρώματα (single layers), και $\text{IrSb}_3/\text{CoSb}_3$ υπερδομές που αναπτύσσονται με εναπόθεση παλμικού λέιζερ. Τα αποτελέσματα έδειξαν σημαντική μείωση της θερμικής αγωγιμότητας τόσο των μονο-στρωματικών skutterudite υμενίων όσο και των υπερδομών τους σε σύγκριση με εκείνες των αντίστοιχων bulk δειγμάτων τους.

1.4.2.2 ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΑ Θ/Η ΥΛΙΚΑ

Ακόμα κι αν έχει αναφερθεί υψηλή τιμή του ZT σε υπερδομές, κβαντικές τελείες και νανονήματα, πολλά από αυτά τα υλικά δεν είναι πρακτικά για εμπορική χρήση μεγάλης κλίμακας, επειδή είναι κατασκευασμένα από διαδικασίες εναπόθεσης ατομικού στρώματος, όπως η επιταξία μοριακής δέσμης, καθιστώντας τη κατασκευή τους αργή και δαπανηρή και περιορίζει την ποσότητα του υλικού που μπορεί να παραχθεί. Ένας άλλος τύπος νανοδομημένου υλικού, που είναι γνωστός ως bulk νανοδομημένο υλικό, είναι ένα υλικό το οποίο κατασκευάζεται χρησιμοποιώντας μία bulk διαδικασία παρά διαδικασία νανοκατασκευής, και έχει σημαντικό πλεονέκτημα το ότι μπορεί να παραχθεί σε μεγάλες ποσότητες και σε μορφή που είναι συμβατή με εμπορικές διαθέσιμες συσκευές [2]. Σε μεγάλο βαθμό, τα νανოსύνθετα υλικά ανταποκρίνονται στις απαιτήσεις αυτές, δεδομένου ότι πυροσυσσωματώνονται μέσω μονοαξονικής πίεσης (hot pressing, HP) ή πυροσυσσωμάτωσης με τη τεχνική Spark Plasma (spark plasma sintering, SPS) της λεπτής σκόνης που λαμβάνεται από μίξη και άλεση ή επεξεργασία υγρής χημείας, και χαρακτηρίζονται από μειωμένη θερμική αγωγιμότητα λόγω σκέδασης φωνονίων στα όρια των κόκκων.

Η ανάπτυξη των νανοσύνθετων επιδιώκεται βασιζόμενη σε τρεις προσεγγίσεις:

A. Μονοφασικά Νανοδομημένα Υλικά: Πυροσυσσωμάτωση νανοκρυσταλλικής σκόνης. Η νανοκρυσταλλική σκόνη μπορεί να προέρχεται από ένα τύπο υλικού ή από περισσότερα κατόπιν ανάμειξης. Στην περίπτωση αυτή μελετώνται οι συνθήκες πυροσυσσωμάτωσης που θα οδηγήσουν σε δοκίμια μέγιστης πυκνότητας όπου ταυτόχρονα θα διατηρούνται νανοφασικά χαρακτηριστικά μέσα σε μήτρα μικρο-φασικών χαρακτηριστικών ίδιας φάσης. Οι συνθήκες είναι κρίσιμες εφόσον πρέπει να επιτρέπουν μεν τη συσσωμάτωση χωρίς όμως να χάνονται εξ' ολοκλήρου οι περιοχές που χαρακτηρίζονται νανοκρυσταλλικές, οι οποίες θα αποτελούν και τη διεσπαρμένη φάση.

B. Πολυφασικά Νανοδομημένα Υλικά: Ανάμειξη του μητρικού υλικού με νανοκρυσταλλική σκόνη. Σε περίπτωση που το μητρικό υλικό προκύπτει από τήξη ή σύνθεση στερεάς κατάστασης ακολουθεί κονιοποίηση του υλικού με στόχο σκόνη με κόκκους της τάξης των μικρομέτρων. Η νανοκρυσταλλική σκόνη είτε νανοσκόνες μετάλλων αποτελούν τη διεσπαρμένη φάση. Θα κατασκευαστούν δοκίμια με την εν θερμώ συμπίεση του μίγματος. Η επιλογή των υλικών που αποτελούν το νανοσύνθετο υλικό γίνεται ώστε να εξασφαλίζεται η διατήρηση των νανο-χαρακτηριστικών μέσα από τη διατήρηση της διφασικότητας του συστήματος. Η διαλυτότητα της μίας φάσης ως προς την άλλη κατέχει καθοριστικό ρόλο και δίνεται ιδιαίτερη έμφαση.

Γ. Κατακρήμνιση: Η διαδικασία της κατακρήμνισης αφορά την ανάπτυξης σωματιδίων μιας νέας φάσης και έτσι η ερμηνεία της διαδικασίας θερμικής κατεργασίας διευκολύνεται με τη χρήση ενός διαγράμματος φάσης. Στη πράξη πολλά κράματα που έχουν σκληρυνθεί με κατακρήμνιση περιλαμβάνουν δύο ή περισσότερα κραματικά στοιχεία. Στα διαγράμματα φάσης κραμάτων για σκλήρυνση με κατακρήμνιση πρέπει να υπάρχουν δύο απαραίτητα χαρακτηριστικά: μια υπολογίσιμη μέγιστη διαλυτότητα του ενός συστατικού στο άλλο, της τάξης αρκετών ποσοστιαίων μονάδων, και ένα όριο διαλυτότητας στο οποίο μειώνεται ταχύτατα η συγκέντρωση του κύριου συστατικού με ελάττωση της θερμοκρασίας. Για αυτή την κατηγορία ανάπτυξης νανοσύνθετων υλικών, η ομάδα του Καναντζίδη έχει αναπτύξει μια σειρά νανοσύνθετων Θ/Η υλικών όπου το πιο σημαντικό και επιτυχημένο υλικό είναι το p-τύπου PbTe που φέρει το SrTe ως δεύτερη φάση. Το υλικό αυτό παρουσιάζει χαμηλή θερμική αγωγιμότητα λόγω σκέδασης των φωνονίων στα όρια των κόκκων και στα νανοεγκλείσματα SrTe και παρουσιάζει $ZT=2.2$ στους 915 K.

Τέλος, στη παρούσα διατριβή εφαρμόζονται οι δύο πρώτες προσεγγίσεις στα συστήματα Mg_2Si και $CoSi$ όσο και σε μη στοιχειομετρική μήτρα (με προσμίξεις) που παρουσιάζει ήδη βελτιωμένες ιδιότητες με στόχο τη βελτιστοποίηση των νανοσύνθετων προϊόντων. Έτσι, χρησιμοποιώντας νανοσύνθετα είναι δυνατόν να επιτύχουμε κυρίως μείωση της θερμικής αγωγιμότητας και βελτίωση στο ZT.

1.5 Θ/Η Υλικά βασισμένα στο Mg_2Si

Τα πυριτίδια (Mg_2X , όπου $X=Si, Ge$ ή Sn) και τα στερεά διαλύματα τους, έχουν προσελκύσει την προσοχή καθώς είναι υποσχόμενα Θ/Η υλικά που μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασιακό εύρος 400-900 K [9,10,74-79]. Αυτές οι ενώσεις είναι ημιαγωγοί και έχουν την αντιφλουορίτη δομή και όταν προστίθενται κατάλληλες προσμίξεις, διαθέτουν μεγάλο συντελεστή Seebeck, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, και σχετικά χαμηλή θερμική αγωγιμότητα [74,77,80,81]. Γενικά, το πυριτιούχο μαγνήσιο (Mg_2Si) είναι ημιαγωγός στενού χάσματος ($E_g \sim 0.63$ eV) [82], έχει FCC CaF_2 τύπο πλέγματος [22] και Fm-3m space group με πλεγματική σταθερά 6.3536 Å [76,83-88]. Το Mg_2Si έχει επιστήσει προσοχή για οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές, στο πεδίο του εγγυούς-υπέρυθρου (near-infrared) [89], για Θ/Η εφαρμογές [9,10,22] και για επαναφορτιζόμενες μπαταρίες [90].

Πλεονεκτεί σε σχέση με Θ/Η ως προς:

- τη χαμηλή πυκνότητα (2 g/cm^3),
- τις πολύ καλές θερμοφυσικές ιδιότητες (υψηλό σημείο τήξης 1085°C , αυξημένη αντοχή σε θλίψη 1640MPa, μέτρο του Young 120GPa) [91],
- την ήδη υψηλή τιμή ZT των 1.1 με στερεό διάλυμα Sn στους 900K [9] και ZT των 0.86 στους 862 K με πρόσμιξη Bi [10],
- είναι υλικό υψηλής θερμοκρασίας,
- αποτελείται από στοιχεία στο φλοιό της Γης,
- το χαμηλό του κόστος και
- η μη τοξικότητά του το καθιστά φιλικό προς το περιβάλλον καθώς επίσης καθιστά αυτές τις ενώσεις ευνοϊκές για την παραγωγή Θ/Η γεννητριών. Αυτό υποδηλώνει ασφαλή χειρισμό και πρακτική χρήση στη λειτουργία της συσκευής [92].

Έτσι, αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν το Mg_2Si ένα πολύ υποσχόμενο υλικό για εφαρμογές σε ενδιάμεσες θερμοκρασίες για ανάκτηση θερμότητας από τη μία πλευρά και για ηλιακή-προς-ηλεκτρική μετατροπή ενέργειας από την άλλη.

Διαφορετικές προσμίξεις έχουν χρησιμοποιηθεί για τη βελτιστοποίηση των Θ/Η ιδιοτήτων του Mg_2Si , ενώ για πρακτικές εφαρμογές απαιτούνται θερμοδυναμικά σταθερές προσμίξεις για την εξασφάλιση μακράς-ζωής λειτουργίας σε υψηλές θερμοκρασίες. Διάφορες προσπάθειες ήταν επιτυχείς για την παραγωγή n- καθώς επίσης και p-τύπου δυαδικό Mg_2Si , αν και οι p-τύπου προσμίξεις φαίνεται να επιτυγχάνονται πιο δύσκολα. Στις αναφορές [93-95] προβλέπονται αρκετές προσμίξεις μέσω της μεθόδου Korringa–Kohn–Rostoker (KKR-CPA). Πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί ηλεκτρονικής δομής για τα κράματα $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ και $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ καθώς επίσης και για διαφορετικές προσμίξεις diluted στις δύο κρυσταλλογραφικές θέσεις/πλευρές στο Mg_2Si . Σε αντίθεση με το κράμα $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$, όπου υπάρχει πραγματικό χάσμα ενέργειας σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων, στο $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους τείνουν να επικαλύπτονται κοντά E_F καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε Sn. Συζητήθηκε η σχετική σταθερότητα των διαφόρων προσμειξιών (Al, P, Zn, Ga, Ag, Cd, In, Sb) στο Mg_2Si με βάση την ενέργεια σχηματισμού τους για τις δύο πιθανές κρυσταλλογραφικές θέσεις/πλευρές. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς KKR-CPA, το ήμισυ των προσμειξιών που μελετήθηκαν (δηλαδή, Zn, In, Cd, και Ag) τείνουν κατά προτίμηση στην αντικατάσταση θέσης Mg. Η προτίμηση θέσης είναι λιγότερο εμφανής για τις άλλες μισές προσμίξεις (δηλαδή, P, Al, Ga, και Sb), καθώς εξαρτάται τόσο από τα χημικά δυναμικά των συστατικών Mg και Si, καθώς και από την περιεκτικότητα της πρόσμιξης. Επίσης, διαπιστώθηκε ότι τα P και Sb δρουν ως δότες ηλεκτρονίων (n-τύπου), ενώ τα Al, Ga, και In συμπεριφέρονται ως δότες οπών (p-τύπου) στην θέση/περιοχή του Si. Ωστόσο, τα Al και Ga προβλέπεται ότι θα συμπεριφέρονται ως δότες ηλεκτρονίων (n-τύπου) και το Ag ως δότη οπής (p-τύπου) στη θέση/περιοχή του Mg. Επίσης, στην αναφορά [95] προβλέφθηκε ότι τα Li και Na (που βρίσκονται στη θέση Mg) καθώς και τα B, Ru, Mo και W (που βρίσκονται στη θέση Si) αναμένεται ότι θα συμπεριφέρονται ως δότες οπών στο $Mg_2(Si-Ge)$. Επίσης και σε άλλες αναφορές, έχουν αναφερθεί μερικές p-τύπου προσμίξεις στο δυαδικό Mg_2Si συμπεριλαμβανομένων των Ag, Cu και Ga [76,96-100]. Όσον αφορά τα p-τύπου Mg_2Si , ο Noda et al. ανέφεραν μεγάλη τιμή του ZT 0.68 στους 629K για Ag-doped (πρόσμιξη) $Mg_2Si_{0.6}Ge_{0.4}$ [74,75]. Από την άλλη πλευρά, πολλές n-τύπου προσμίξεις έχουν δοκιμαστεί, όπως Te [101], Sb [99,102], Bi [87,96,97,103], Al [96,98,102,104,105]. Οι Tani και Kido [100] πρότειναν από υπολογισμό ότι στοιχεία από τις ομάδες BI, BIII και BV αναμένονται κατά κύριο λόγο να βρίσκονται στις θέσεις Si στο Mg_2Si και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως δότες για το Mg_2Si . Αξίζει να σημειωθεί ότι τα στοιχεία της ομάδας BV

(Bi, Sb) βρέθηκαν να είναι πολύ πιο αποτελεσματικά για βελτίωση των Θ/H ιδιοτήτων του n-τύπου Mg_2Si από ό, τι άλλα στοιχεία της ομάδας. Οι Tani και Kido [10,106] ανέφεραν για πρώτη φορά ότι το Sb μπορεί να λειτουργήσει ως δότης για το Mg_2Si . Σε προηγούμενες μελέτες, το Sb χρησιμοποιήθηκε ως πρόσμιξη είτε σε μικρές [107] είτε σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις [108,109]. Ωστόσο, οι Nolas et al. [108] παρασκεύασαν υλικά με περίσσεια Mg, και περιορίστηκαν μελετώντας τα σε χαμηλό θερμοκρασιακό εύρος, ενώ οι Jung et al. [107] παρασκεύασαν υλικό με χαμηλή κινητικότητα με $ZT=0.62$ στους 823 K για το $Mg_2Si:Sb_{0.02}$. Ο Tani [110] και Fukano μελέτησαν το Bi-doped δυαδικό Mg_2Si το οποίο παρασκευάστηκε από πυροσυσσώματωση με τη τεχνική Spark Plasma (SPS) [103] και τη μέθοδο Bridgman και βρέθηκε $ZT=0.86$ στους 862K για το $Mg_2Si_{0.98}Bi_{0.02}$. Συνολικά, οι καλύτερες τιμές του ZT σε δυαδικό Mg_2Si κυμαίνονταν από 0.9 έως 1.01 όταν χρησιμοποιήθηκε το Bi [10,111] και 0.7 έως 1.11 όταν χρησιμοποιήθηκε το Sb [74,106,112].

Τα κράματα $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$, $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, $Mg_2Ge_{1-x}Sn_x$ έχουν προσελκύσει την προσοχή, δεδομένου ότι αποτελούνται από φθηνές πρώτες ύλες (εκτός από το γερμάνιο), άφθονες, και φιλικές στο περιβάλλον (μη τοξικές). Επίσης, έχουν υψηλό ZT και χαμηλότερη πυκνότητα μεταξί όλων των efficient θερμοηλεκτρικών.

Περισσότερη δουλειά με στερεά διαλύματα Sn έχει σχηματιστεί σε τριαδικά συστήματα Mg_2Si , τα οποία έχουν πολύ ελπιδοφόρα αποτελέσματα [9,110,113] και έτσι με αυτού του είδους στερεά διαλύματα επιτυγχάνεται μείωση της θερμικής αγωγιμότητας. Το $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ έχει βρεθεί να είναι το πιο ευνοϊκό από άποψη μετατροπής θερμοηλεκτρικής ενέργειας, καθώς έχει την υψηλότερη θερμική αντίσταση λόγω της μέγιστης διαφοράς μάζας μεταξύ των στοιχείων (components) του [9,114,115]. Τριαδικά συστήματα $Mg_2(Si,Sn)$ που παρουσιάζουν υψηλό ZT , 1.1 για το $Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$ με πρόσμιξη Sb [9,86], 1.3 για το $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ με πρόσμιξη Sb [113], και 1.4 για το $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ με πρόσμιξη Bi [115]. Ωστόσο, quasiternary στερεά διαλύματα $Mg_2Si_{1-x-y}Sn_yGe_z$ δεν έχουν προσέλκυσε την προσοχή, εκτός από λίγες εξαιρέσεις [116-121].

Μεταξύ της σειράς $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, τα μέλη που είναι πλούσια σε Sn (Sn-rich) (δηλαδή, $x=0.6$) παρουσιάζουν υψηλό Θ/H ZT όταν ντοπάρονται με Sb. Το υψηλότερο ZT επιτεύχθηκε [9] για το $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ και ήταν 1.1 στους 800 K. Το μέλος με $x=0.6$ (δηλαδή $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$) βρίσκεται στο όριο μεταξύ της περιοχής σχηματισμού στερεών διαλυμάτων και του χάσματος ανάμιξης (miscibility gap) που εμφανίζεται σε συγκέντρωση Sn $0.46 \leq x \leq 0.6$. Οι σειρές $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, ως εκ τούτου, παρουσιάζουν μια ασυνήθιστη μικροδομή που φαίνεται να

συνεισφέρει προς το καλύτερο ZT, μέχρι τώρα, με τιμή 1.3 [122]. Παρά το γεγονός ότι η πλευρά πλούσια σε Sn εμφανίζει υψηλότερες τιμές ZT, οι σειρές $Mg_2(Si,Sn)$ με πλευρά πλούσια σε Si φαίνονται ότι είναι περισσότερο κατάλληλες για εφαρμογές λόγω της χαμηλότερης πυκνότητας, των υψηλότερων σημείων τήξεως και της μεγαλύτερης αντοχής.

Έτσι, στις αναφορές [118-121] γίνεται λόγος για τη σύνθεση και τις ιδιότητες νέων ενώσεων, βασιζόμενες στην πλούσια πλευρά του Si $Mg_2(Si, Sn)$ σειρές με προσμίξεις Bi ή Sb. Αυτή η ένωση βρίσκεται στην άλλη πλευρά του χάσματος ανάμιξης (miscibility gap) ($Mg_2Si_{0.6}Sn_{0.4}$) σε σύγκριση με την ένωση που μελετήθηκε σε προηγούμενες εργασίες ($Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$) [122]. Επιπλέον, προστέθηκε μικρή ποσότητα Ge, με στόχο την εισαγωγή επιπλέον ατόμων στο πλέγμα, το οποίο μπορεί να αυξήσει την πολυπλοκότητα του συστήματος και να επηρεάσει τις Θ/Η ιδιότητες. Σε προηγούμενες εργασίες σχετικά με το σύστημα $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$, χρησιμοποιήθηκε το Bi ως πρόσμιξη [123] στο μέλος $x=0.42$ το οποίο παρασκευάστηκε από τήξη, και φάνηκε ότι έχει υψηλότερες τιμές συντελεστή Seebeck, μειωμένες ηλεκτρικές αγωγιμότητες και μέγιστο $ZT=0.65$. Οι θερμικές αγωγιμότητες της εργασίας [121] ήταν υψηλότερες από εκείνες που παρουσιάζονται από τους Duet al. [123], όπως αναμενόταν με βάση στην υψηλότερη ηλεκτρονική συνεισφορά στην θερμική αγωγιμότητα. Να σημειώσουμε ότι το μέλος με $x=0.2$ πρόσμιξη Bi, που παρασκευάστηκε από αντίδραση στερεάς κατάστασης [124], είχε $ZT=1.17$ στους 850 K. Οι υψηλές τιμές του $ZT=1.4$ [121] βρέθηκαν για $x_{Bi}=0.02$ και είναι η υψηλότερη αναφερθείσα τιμή ZT στο σύστημα Mg_2Si-Mg_2Sn , πιο συγκεκριμένα για το υλικό $Mg_2Si_{1-x-y}Sn_xGe_y$ ($x=0.4$, $y=0.05$, δηλαδή $Mg_2Si_{0.55}Sn_{0.4}Ge_{0.05}$) με πρόσμιξη Bi πλούσιο σε Si. Αυτά τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο τύπος στερεού διαλύματος $Mg_2(Si, Sn, Ge)$ έχει μεγάλες δυνατότητες για Θ/Η συσκευές, και ο ρόλος του Ge πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω για να κατανοηθεί η προέλευση αυτής της υψηλής τιμής ZT. Επιπλέον, το Bi φαίνεται να είναι μια πιο αποτελεσματική πρόσμιξη σε σύγκριση με το Sb, στο σύστημα $Mg_2Si_{0.55}Sn_{0.4}Ge_{0.05}$, για το ZT, και είναι ακόμη υπό διερεύνηση. Απαιτείται βελτιστοποίηση της σύνθεσης σε ένα τέτοιο πενταδικό σύστημα, η οποία είναι σε εξέλιξη.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι έχει μελετηθεί η εισαγωγή μεταλλικών οξειδίων, TiO_2 , ZrO_2 και CuO , τόσο στο Mg_2Si χωρίς πρόσμιξη όσο και στο Mg_2Si με πρόσμιξη 2 at. % Al, πριν τη διαδικασία πυροσυσσωμάτωσης η οποία πραγματοποιείται στο SPS [125]. Το δείγμα Mg_2Si με πρόσμιξη Al στο οποίο προστέθηκε 5 wt% TiO_2 , παρουσίασε την υψηλότερη τιμή ZT, από όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν, και ήταν 0.45 στους 873 K. Παρατηρήθηκε όμως

και μια ελαφριά αύξηση στο ZT των δειγμάτων Mg_2Si χωρίς πρόσμιξη με προσθήκη TiO_2 , ZrO_2 και CuO , όπως αναφέρθηκε προηγουμένως από τους Tani et al. [126], οι οποίοι κατασκεύασαν σύνθετα χρησιμοποιώντας Mg_2Si χωρίς πρόσμιξη με Al_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , $La(OH)_3$, Li_2CO_3 και Ag_2O . Οι τιμές ZT των σύνθετων Al_2O_3 , Bi_2O_3 και Sb_2O_3 ήταν 0.58, 0.68 και 0.63 στους 865 K, αντίστοιχα, οι οποίες ήταν πολύ υψηλότερες από αυτή χωρίς προσθήκη. Οι μέγιστες τιμές των ZT είναι συγκρίσιμες με προηγούμενες αναφερθείσες τιμές του Mg_2Si με προσμίξεις Al, Bi και Sb [10,96,97,105-107,127]. Οι Cederkrantz et al. [128] ανέφεραν ότι το ZT των υλικών Mg_2Si -based βελτιώθηκε με την προσθήκη TiO_2 , μέσω μηχανικής άλεσης χωρίς διαλύτες και μετέπειτα κατεργασία SPS των μιγμάτων. Από την άλλη πλευρά, οι τιμές ZT για τα σύνθετα $La(OH)_3$, Li_2CO_3 και Ag_2O ήταν χαμηλότερες από εκείνη χωρίς προσθήκη. Η μέγιστη τιμή ZT για το σύνθετο Ag_2O ήταν 0.08, η οποία είναι συγκρίσιμη με προηγούμενη αναφερθείσα τιμή ~ 0.1 του p-τύπου Mg_2Si με πρόσμιξη Ag [96,97]. Να σημειώσουμε ότι όλες οι πιο πάνω αναφορές δεν απευθύνονται σε νανο-μεταλλικά οξειδία αλλά σε απλά μεταλλικά οξειδία.

1.6 Θ/Η Υλικά βασισμένα στο CoSi

Ορισμένα πυριτίδια μεταβατικών μετάλλων με ημιαγώγιμες ή ημιμεταλλικές ιδιότητες έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή λόγω πρακτικών εφαρμογών τους στην ηλεκτρονική και τα Θ/Η [1]. Τα πυριτίδια μεταβατικού μετάλλου με δομή B20 MSi ; $M = Cr, Mn, Fe, Co, Fe_{1-x}Co_x$; έχουν μια ποικιλία από ενδιαφέρουσες ιδιότητες μεταφοράς [129]. Το $CoSi$ έχει αναφερθεί ότι είναι μία από τις πολύ υποσχόμενες και υπονήφια ένωση για προηγμένες Θ/Η εφαρμογές [130-132]. Το $CoSi$ έχει δομή CsCl και ανήκει στο κυβικό σύστημα κρυστάλλου με πλεγματική σταθερά $a \sim 4.47 \text{ \AA}$ [133]. Το υλικό αυτό παρουσιάζει πολύ χαμηλή ηλεκτρική αντίσταση, της τάξης $10^{-4} \text{ \Omega cm}$, όπως ένα μέταλλο, αλλά αρκετά μεγάλο συντελεστή Seebeck σε θερμοκρασία δωματίου [1,134,135]. Ως εκ τούτου, σε θερμοκρασία δωματίου έχει υψηλό Θ/Η συντελεστή ισχύος δεκάδων $\mu WK^{-2} cm^{-1}$ ($5030 \mu WK^{-2} cm^{-1}$), συγκρίσιμο με τα state-of-the-art Bi_2Te_3 υλικά ($4500-4800 \mu WK^{-2} cm^{-1}$) [136].

Οι Θ/Η ιδιότητες του $CoSi$ έχουν μελετηθεί από αρκετές ομάδες ερευνητών [130,137,138]. Τις τελευταίες όμως δεκαετίες, οι ερευνητές έχουν προσπαθήσει επανειλημμένα να βελτιώσουν τις Θ/Η ιδιότητες του $CoSi$ με προσμίξεις και έτσι έχουν μελετηθεί συστηματικά οι p-τύπου προσμίξεις όπως Fe στη πλευρά του Co και Al στη πλευρά του Si [130,139-141]. Ωστόσο, η p-τύπου πρόσμιξη σίγουρα προκαλεί μία δραματική αύξηση

στην ηλεκτρική αντίσταση. Ως αποτέλεσμα, όλες οι p-τύπου-προσμίξεις CoSi δείχνουν να έχουν μειωμένους τους παράγοντες ισχύος.

Από την άλλη πλευρά, η επίδραση n-τύπου πρόσμιξης έχει αναφερθεί για την Ni-πρόσμιξη CoSi [140,142] από τους Sakai et al. [143] και Pd και Pt [144] από τους Hui Sun et al.. Όμως οι W.L. Ren et al. [134], παρασκεύασαν το CoSi με Ge και B, οι οποίες φαίνονται ότι είναι οι καλύτερες n-τύπου προσμίξεις, να αντικαθιστά το Si μέσω floating zone method. Βρέθηκε ότι η ηλεκτρική αντίσταση μειώνεται με την αντικατάσταση Ge και B, η οποία σχετίζεται με την αυξημένη πυκνότητα φορέων. Η αντικατάσταση προκαλεί αύξηση στην απόλυτη τιμή του συντελεστή Seebeck και βελτιώνει συνολικά το συντελεστή ισχύος. Τέλος, το ZT βελτιώθηκε 25-40% με την αντικατάσταση σε σύγκριση με εκείνη του CoSi.

Εργασίες σχετικά με τις Θ/H ιδιότητες του CoSi έχουν δείξει χαμηλή τιμή του ZT, μικρότερη από 0.01 στη θερμοκρασία δωματίου, κυρίως λόγω του μεγάλου μεγέθους της θερμικής αγωγιμότητας που προκύπτουν από το πλέγμα φωνονίων [134,139]. Αξίζει να σημειωθεί ότι λόγω αυτών των προκύπτουσων τιμών ZT (πολύ μικρότερες της μονάδας) στο σύστημα υλικών βασισμένα στο CoSi, είναι σημαντικό να μειώσουμε τη θερμική αγωγιμότητα στο σύστημα αυτό, και ως εκτούτου να αναδειχθούν ελπιδοφόρα αποτελέσματα στις Θ/H ιδιότητές του για το μέλλον και έτσι να βελτιστοποιηθεί ο παράγοντας Θ/H απόδοσης (ZT).

1.7 ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Με δεδομένο ότι τα νανοϋλικά και η νανοτεχνολογία αποτελούν πλέον μεγάλη συνιστώσα της πρόσφατης έρευνας, η ανάπτυξη των νανοδομημένων υλικών, ως μέθοδος βελτιστοποίησης υλικών, αποτελεί τη σύγχρονη και πολλά υποσχόμενη τάση εφόσον στοχεύει τόσο στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος αλλά και στην ταυτόχρονη βελτίωση του παραγόντα Θ/H ισχύος [σS^2 , (PF)]. Γενικά η βελτίωση των Θ/H υλικών ως προς τον όρο ZT δεν είναι μια απλή διαδικασία λόγω της «αντιθετικής» αλληλοεξάρτησης των επιμέρους ιδιοτήτων που τον στοιχειοθετούν. Όμως, η μελέτη των νανο- και νανοςύνθετων υλικών έδωσε νέες διαστάσεις στο πρόβλημα της βελτιστοποίησης της Θ/H απόδοσης εφόσον η ανάπτυξή τους μπορεί να οδηγεί στην ταυτόχρονη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας αλλά και την ενδυνάμωση του παραγόντα σS^2 (PF), όπως αναφέρθηκε [2]. Με δεδομένο ότι η ανάπτυξη τέτοιων υλικών εμφανίζεται τελευταία, πολλά ερωτήματα είναι ανοικτά σε σχέση με την επιστημονική κατανόηση των ιδιοτήτων αλλά και το κατασκευαστικό μέρος.

Η ιδέα της παρούσας διδακτορικής διατριβής έχει τη βάση της στις νέες, πολύ πρόσφατες ερευνητικές τάσεις σύμφωνα με τις οποίες τα νανο-δομικά χαρακτηριστικά ενός Θ/Η υλικού αυξάνουν σημαντικά την απόδοσή τους, όπως προαναφέρθηκε. Η ανάπτυξη των νανοςύνθετων υλικών αναμένεται να μειώνει τη θερμική αγωγιμότητα. Η βελτιστοποίηση προσεγγίζεται σε επιστημονικό αλλά και τεχνολογικό επίπεδο με τα υλικά-υψηλής-απόδοσης-χαμηλού-κόστους (high-ZT-low-cost materials) [2] των οποίων η ανάπτυξη γίνεται με την εφαρμογή τεχνολογιών κόνεως, με κύρια πλεονεκτήματα τη δυνατότητα μαζικής παραγωγής, εφαρμογή σε βιομηχανική κλίμακα, εύκολη διαμόρφωση σε διάφορα σχήματα και πάνω από όλα χαμηλό κόστος συγκριτικά με τις συνήθεις τεχνικές ανάπτυξης νανοδομών.

Έτσι, η παρούσα διδακτορική διατριβή στοχεύει στην ανάπτυξη μεθοδολογιών σύνθεσης μητρικών, νανο- και νανοςύνθετων υλικών και στην επίδραση των συνθηκών, των διαφόρων μεθοδολογιών σύνθεσης, στα δομικά και Θ/Η χαρακτηριστικά των υλικών. Μελετάται η ανάπτυξη τροποποιημένων βελτιωμένων Θ/Η υλικών βασισμένων στο σύστημα Mg_2Si και $CoSi$, υποσχόμενες οικογένειες, κατασκευαζόμενων με φθηνές πρώτες ύλες, μη-τοξικές, και κατάλληλες για την αξιοποίηση της ηλιακής θερμότητας και κατ' επέκταση καλύτερη απόδοση από τα υφιστάμενα υλικά σε θερμοκρασιακή περιοχή κατάλληλη για ενεργειακές εφαρμογές. Επίσης, επιδιώκεται για πρώτη φορά η ανάπτυξη χαμηλού-κόστους-υψηλού ZT νανοςύνθετων υλικών βασισμένων σε υλικά της οικογένειας Mg_2Si και $CoSi$, με τη χρήση τεχνολογιών κόνεως, με στόχο τη μείωση καταρχήν της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος και τη βελτίωση του συντελεστή Θ/Η απόδοσης.

Η πρωτοτυπία της διατριβής έγκειται στην ανάπτυξη μιας νέας μεθοδολογίας σύνθεσης υλικών Mg_2Si με καλές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες καθώς και στην ανάπτυξη νανοςύνθετων υλικών βασισμένων στο Mg_2Si και το $CoSi$. Για πρώτη φορά αναπτύσσονται νανοςύνθετα υλικά όπου η διεσπαρμένη φάση είναι SiO_2 , Al_2O_3 ή Si_3N_4 σε αυτά τα συστήματα και δίνεται έμφαση στις θερμοηλεκτρικές τους ιδιότητες.

Πιο συγκεκριμένα, επιχειρείται (α) η ανάπτυξη νανοκρυσταλλικού Mg_2Si μέσω της διαδικασίας παρατεταμένης υγρής μηχανικής άλεσης, χρησιμοποιώντας n-εξάνιο ως μέσο ελέγχου, (β) η σύνθεση στερεάς κατάστασης Mg_2Si μέσω μικρής διάρκειας μηχανική άλεση και χαμηλής θερμοκρασίας ανόπτησης, (γ) η παρασκευή Mg_2Si με πρόσμιξη Sb- και Bi- προκειμένου να βελτιωθούν οι Θ/Η ιδιότητές τους, κυρίως μέσω της εισαγωγής των δοτών που προκαλούν αύξηση του συντελεστή Θ/Η ισχύος και τέλος (δ) η σύνθεση $CoSi$.

Στη συνέχεια, δίνεται έμφαση στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας και γίνεται λόγος για τη κατασκευή και τη μελέτη νανοσύνθετων CoSi μέσω εισαγωγής μεταλλικών νανοσωματιδίων, SiO₂, Al₂O₃, και Si₃N₄, μέσα στη Θ/Η μήτρα πυριτιούχου κοβαλτίου (CoSi). Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος των νανοσύνθετων υλικών και έγινε μια συγκριτική ανάλυση με τη Θεωρία Ενεργού Μέσου, έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση των νανοσωματιδίων καθώς και του πορώδους στη μήτρα CoSi. Επίσης, μελετήθηκε και η παρασκευή νανοσύνθετων υλικών βασισμένα στο σύστημα Mg₂Si / SiO₂ και πως το νανο-SiO₂ επιδρά στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας μέσω της παρασκευής αυτών των νανοσύνθετων υλικών.

Μαρία Ιωάννου

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Στο κεφάλαιο αυτό, γίνεται αναφορά στα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη διδακτορική διατριβή καθώς και στις τεχνικές σύνθεσης και χαρακτηρισμού.

Υλικά βασισμένα στο Mg_2Si και $CoSi$ παρασκευάζονται με αντίδραση στερεάς κατάστασης. Η μηχανική άλεση χρησιμοποιήθηκε επίσης για την καλύτερη και ομοιόμορφη ανάμιξη των υλικών. Οι κρυσταλλικές δομές και η μορφολογία των δειγμάτων αναλύθηκαν με Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Φασματοσκοπία Ενεργειακής Σκέδασης Ακτίνων-X (EDS), Υψηλής Ανάλυσης Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (HRTEM) και Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC). Για την ανάπτυξη νανοδομημένων δοκιμίων μέγιστης πυκνότητας χρησιμοποιήθηκε πρέσα υψηλών θερμοκρασιών (Hot Pressing, HP). Οι Θ/Η ιδιότητες μετρήθηκαν σε ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή, ανάλογα πάντα με το σύστημα που μελετάται.

Σε γενικές γραμμές, η μεθοδολογία που ακολουθούμε είναι: (1) η σύνθεση υλικών, (2) η ανάπτυξη δοκιμίων υψηλής πυκνότητας, (3) ο δομικός χαρακτηρισμός, (4) μετρήσεις Θ/Η ιδιοτήτων και η αξιολόγησή τους και (5) τέλος, πιθανές τροποποιήσεις στη σύνθεση και επεξεργασία με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων.

2.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

Τα εμπορικά διαθέσιμα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη διδακτορική διατριβή είναι:

1. Σκόνη Mg_2Si , -20 mesh, καθαρότητας 99.5%, Alfa Aesar, CAS #: 22831-39-6,
2. Σκόνη μαγνησίου, -20+100mesh [=841-149 μ m], καθαρότητας 99.8%, Alfa Aesar, CAS #: 7439-95-4,
3. Σκόνη πυριτίου, κρυσταλλική, +100 mesh [=149 μ m], καθαρότητας 99.9%, Alfa Aesar, CAS #: 7440-21-3,
4. Σφαιρίδια αντιμονίου, 6 mm (0.2in) και μικρότερα, καθαρότητας 99.999%, Alfa Aesar, CAS #: 7440-36-0,
5. Κομμάτια πολυκρυσταλλικού βισμούθιου, καθαρότητας 99.999%, Alfa Aesar, CAS #: 7440-69-9,

6. Σκόνη κοβαλτίου, -22mesh, καθαρότητας 99.998%, Alfa Aesar, CAS #: 7440-48-4,
7. Νανοσκόνη SiO₂, 5-15 nm σωματίδια, Sigma-Aldrich, CAS #: 7631-86-9,
8. Νανοσκόνη Al₂O₃, < 50 nm, Sigma-Aldrich, CAS #: 1344-28-1,
9. Νανοσκόνη Si₃N₄, < 50 nm, καθαρότητας ≥ 98.5%, Sigma-Aldrich, CAS #: 12033-89-5
και
10. Ξηρό n-εξάνιο, με μέγιστη ποσότητα H₂O 0.004%, Merck, CAS #: 110-54-3
Όλοι οι χειρισμοί διεξήχθησαν σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (Mbraun), υπό Ar.

2.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ

2.2.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΑΙ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗΣ

Οι αντιδράσεις στερεάς κατάστασης (Solid State Reaction, SSR) χρησιμοποιούνται για την παρασκευή υλικών τύπου Mg₂Si και CoSi. Μια τέτοια μέθοδος σύνθεσης παρουσιάζει μεγάλο πλεονέκτημα για την κατασκευή των Θ/Η legs από στοιχειακές σκόνες, δεδομένου ότι λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες σε υλικά που το σημείο τήξης είναι υψηλό.

Τα αρχικά στοιχεία ήταν υψηλής καθαρότητας σκόνες (π.χ Mg, Si, Bi και Sb). Για τα υλικά βασισμένα στο Mg₂Si, οι σκόνες αναμίχθηκαν στην κατάλληλη αναλογία [Mg₂Si, Mg₂Si_{1-y}Sb_y (0 ≤ y ≤ 0.04), Mg_{2+δ}Si_{0.985}Sb_{0.015} (δ=0.04 και 0.08) αλλά και Mg₂Si_{1-x}Bi_x (0 ≤ x ≤ 0.035), Mg_{2+δ}Si_{0.975}Bi_{0.025} (δ=0.04, 0.06 και 0.12)] σε δοχείο ανοξειδωτού χάλυβα (80 ml) και μπάλες διαμέτρου 10 mm χρησιμοποιώντας το Pulverisette 6, Fritsch. Το δοχείο σφραγίστηκε με O-ring υπό ουδέτερη ατμόσφαιρα, για εξασφάλιση της διαδικασίας μηχανικής άλεσης υπό ατμόσφαιρα αργού. Για να αποφευχθεί η οξείδωση όλα τα προπαρασκευαστικά στάδια λαμβάνουν χώρα σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας. Αξίζει να σημειωθεί ότι είναι ιδιαίτερα δύσκολο να αποφευχθεί πλήρως η οξείδωση, κατά την παρασκευή των ενώσεων που έχουν βάση το Mg₂Si, λόγω της εύκολης οξείδωσης του μαγνησίου. Συνολικά, η διαδικασία που ακολουθείται για τη σύνθεση των υλικών της παρούσας δραστηριότητας περιγράφεται ως εξής:

1. Τα υλικά (Mg, Si, πρόσμιξη) αλέθονται στο σφαιρόμυλο για 60 λεπτά, με ταχύτητα 300 rpm και με λόγο μάζας μπαλών προς τη μάζα του υλικού (ball-to-material ratio) 23:1, με στόχο την καλή ανάμιξη και τη δημιουργία του πολύ λεπτού αρχικού υλικού. Η άλεση διακοπτόταν κάθε 15 λεπτά / για 5 λεπτά για να αποφευχθεί η θέρμανση και να περιοριστεί η συγκόλληση του υλικού με τις μπάλες και το δοχείο. Σε αυτό το στάδιο δεν έχει σχηματιστεί ακόμα το Mg₂Si. Αξίζει να σημειωθεί ότι μελετήσαμε

διαφορετικές συνθήκες (συνολικής χρονικής διάρκειας, παύσης) για να καταλήξουμε στις προαναφερθείσες συνθήκες, όπως παρουσιάζεται στο Κεφάλαιο 3. Τα υλικά εξετάστηκαν μετά από τη μηχανική άλεση και αναφέρονται ως «BMed υλικά» στο κείμενο.

2. Μετά την άλεση, οι σκόνες αυτές, χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή δισκίων με ψυχρή συσσωμάτωση προκειμένου να επιτευχθεί η καλή επαφή των κόκκων και η ενίσχυση του μηχανισμού διάχυσης κατά τη διάρκεια τις θέρμανσης. Κατασκευάζονται δισκία, διαμέτρου 10mm με περίπου 0.5GPa για 15 λεπτά σε υδραυλική πρέσα.
3. Τα δισκία τοποθετούνται στο εσωτερικό φύλλου μολυβδαινίου (Mo) ή crucibles γραφίτη, έτσι ώστε να προστατεύονται από πιθανή προσβολή από το σωλήνα χαλαζία μέσα στον οποίο σφραγίζονται υπό κενό για να θερμανθούν σε θερμοκρασίες 400°C και στη συνέχεια δεύτερη θέρμανση στους 600°C με ρυθμό θέρμανσης 1 °C/min. Αξίζει να σημειωθεί εδώ, ότι για την κατασκευή του Mg_2Si χωρίς οποιεσδήποτε προσμίξεις χρησιμοποιήσαμε μόνο το πρώτο στάδιο θέρμανσης (400°C), ενώ για τις περιπτώσεις του Mg_2Si με προσμίξεις Sb και Bi, προσθέσαμε και ένα δεύτερο στάδιο θέρμανσης (600°C) λόγω της δημιουργίας των ενώσεων Sb_2Mg_3 και Bi_2Mg_3 , αντίστοιχα, κατά το πρώτο στάδιο θέρμανσης. Έτσι, με την ολοκλήρωση και του δεύτερου σταδίου έχει σχηματιστεί και εδώ το $Mg_2Si_{1-x}(Bi,Sb)_x$. Τα υλικά εξετάστηκαν μετά από τη θερμική επεξεργασία και αναφέρονται ως «SSRed υλικά» στο κείμενο.
4. Τέλος, μετά από αυτά τα στάδια της θερμικής κατεργασίας τα υλικά, σε μορφή σκόνης, πυροσυσσωματώνονται σε κατάλληλα καλούπια γραφίτη (μήτρα γραφίτη, διαμέτρου 10 mm) προκειμένου να εκτελεστούν οι Θ/Η μετρήσεις. Η πυροσυσσωμάτωση διεξάγεται χρησιμοποιώντας ένα μονοαξονικό σύστημα υψηλών θερμοκρασιών (HP20) από τη Thermal Technologies Inc. υπό ροή αργού. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ανάπτυξη των δοκιμίων (δισκίων) κατέχει σημαντικό ρόλο και ο λόγος έγκειται στο γεγονός ότι συχνά εμφανίζονται υλικά με δυνητικά καλές ιδιότητες αλλά αδυνατούν να παρουσιάσουν την μέγιστη απόδοση λόγω μη κατάλληλης ανάπτυξης των δοκιμίων από σκόνη και ύπαρξη σημαντικού πορώδους. Έτσι, με την πρέσα υψηλών θερμοκρασιών, η οποία έχει δυνατότητες πειραμάτων σε ουδέτερη ατμόσφαιρα, υψηλές πιέσεις και θερμοκρασίες μέχρι 2000°C, εξασφαλίστηκαν

δοκίμια (δισκία) που χαρακτηρίζονται από τη μέγιστη πυκνότητα ώστε να παρουσιάζουν τη μέγιστη Θ/H τους απόδοση. Αυτό έχει επιτευχθεί με την εν θερμώ συσσωμάτωση κατά την οποία (α) ελαχιστοποιείται ο κενός χώρος ανάμεσα στα σωματίδια σκόνης αλλά και (β) επιτυγχάνεται η αποτελεσματική συνένωση των κόκκων με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των διεπιφανειών/ορίων των κόκκων (grain boundaries). Αποτέλεσμα αυτής της διαδικασίας είναι η μεγιστοποίηση της ευκινήσιας που αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για την επίτευξη υψηλού ZT.

Διαφορετικές συνθήκες δοκιμάστηκαν για τη παρασκευή των υψηλής πυκνότητας πυροσυσσωματωμένων δισκίων. Τελικά, οι βέλτιστες συνθήκες ήταν 800 °C και η θερμοκρασία αυτή διατηρείται για 30 λεπτά υπό πίεση 80MPa. Τα πυροσυσσωματωμένα δισκία Mg_2Si ήταν εξαιρετικά υψηλής πυκνότητας, με πυκνότητες περίπου 1.97 gr/cm^3 , που αντιστοιχούν στο ~ 99% της θεωρητικής τιμής για το κρυσταλλικό Mg_2Si . Για τα συστήματα $Mg_2Si_{1-x}Sb_x$ και $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$, τα δισκία θερμάνθηκαν στους 860 °C και η θερμοκρασία αυτή διατηρείται για 60 λεπτά υπό πίεση 80MPa. Τα πυροσυσσωματωμένα δισκία ήταν εξαιρετικά υψηλής πυκνότητας που αντιστοιχούν σε > 98% και >99% της θεωρητικής τιμής για τις ενώσεις $Mg_2Si_{1-x}Sb_x$ και $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$, αντίστοιχα. Να σημειώσουμε ότι η πυκνότητα των δισκίων υπολογίζεται από την μάζα (m) και τον όγκο (V) των μετρήσεων χρησιμοποιώντας την εξίσωση $\rho=m/V$.

Παρόμοια μεθοδολογία σύνθεσης (αντίδραση στερεάς καταστάσης, (SSR)) ακολουθείται και για το σύστημα του CoSi. Η υψηλής καθαρότητας σκόνης, κοβάλτιο (Co) και πυρίτιο (Si), αλέθονται μηχανικά σε γουδί εντός θαλάμου αδρανούς ατμόσφαιρας και στη συνέχεια κατασκευάζονται δισκία με ψυχρή συσσωμάτωση σε πίεση περίπου 0.3GPa για 3-5 λεπτά. Η ψυχρή συσσωμάτωση διεξάγεται προκειμένου να επιτευχθεί η καλή επαφή των κόκκων και η ενίσχυση του μηχανισμού διάχυσης κατά τη διάρκεια τις θερμικής κατεργασίας. Τα δισκία τοποθετούνται σε δοχεία αλουμίνας (Al_2O_3) προστατεύοντάς τα από πιθανή προσβολή από το σωλήνα χαλαζία και σφραγίζονται υπό κενό για να θερμανθούν σε θερμοκρασία 1000°C για 20 ώρες. Ακολούθως, τα προκύπτοντα υλικά πυροσυσσωματώνονται στο σύστημα υψηλών θερμοκρασιών (HP20) σε θερμοκρασία 1000°C, πίεση 80MPa και διατήρηση σ' αυτές τις συνθήκες για 1 ώρα. Τέλος, τα δισκία που προκύπτουν έχουν υψηλή πυκνότητα (>95%) και χρησιμοποιούνται για την εκτέλεση των Θ/H μετρήσεων. Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαδικασία σύνθεσης για το σύστημα CoSi, προέκυψε κατόπιν μελέτης διαφόρων τιμών θερμοκρασίας και χρόνου μεταξύ 1000-1100°C και 5-25 ώρες, αντίστοιχα,

ενώ η διαδικασία πυροσυσσώματωσης στο σύστημα υψηλών θερμοκρασιών προέκυψε κατόπιν μελέτης διαφόρων τιμών θερμοκρασίας, πίεσης και χρόνου μεταξύ 1000-1100°C, 60-80MPa και 30-120 λεπτά, αντίστοιχα.

2.2.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΝΑΝΟΔΟΜΗΜΕΝΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Ακολουθήθηκαν δύο μεθοδολογίες: η μηχανική άλεση και θέρμανση και η μηχανική μίξη και θέρμανση, για την ανάπτυξη νανοϋλικών Mg_2Si και την ανάπτυξη νανოსύνθετων υλικών, αντίστοιχα, τόσο του συστήματος Mg_2Si όσο και του $CoSi$.

Η προετοιμασία σύνθεσης του Mg_2Si καθώς και η ανάπτυξη των νανοϋλικών Mg_2Si βασίστηκε αρχικά στη παρατεταμένη μηχανική άλεση. Η μηχανική άλεση είναι μια μέθοδος χαμηλού κόστους που παρέχει τη δυνατότητα μαζικής παραγωγής νανοσωματιδίων διάφορων χημικών ενώσεων σε μικρό χρονικό διάστημα [145]. Αξίζει να σημειωθεί ότι επιχειρήθηκε τόσο η ξηρή όσο και η υγρή μηχανική άλεση. Μελετήθηκαν οι παράμετροι που επηρεάζουν τη μορφολογία και το μέγεθος των νανοϋλικών όπως είναι: (α) ο χρόνος της άλεσης (ιδιαίτερα σε σχέση με την ξηρή και υγρή άλεση), (β) η ταχύτητα περιστροφής του δοχείου και του δίσκου, (γ) ο αριθμός και το μέγεθος των σφαιρών άλεσης, (δ) ο λόγος της μάζας των σφαιρών προς τη μάζα του υλικού (ball-to-material-ratio _ BMR).

Κατά την υγρή μηχανική άλεση διατηρήθηκαν συνθήκες αδρανούς ατμόσφαιρας σφραγίζοντας το υλικό (Mg_2Si , εμπορικά διαθέσιμο και n-εξάνιο, ως μέσο ελέγχου της διαδικασίας) σε δοχείο μέσα σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (αζώτου) για να αποφευχθεί τυχόν οξειδωσή του. Χρησιμοποιήθηκαν 80ml δοχείο και μπάλες, διαμέτρου 1.6 mm (μικρές μπάλες) και 10 mm (μεγάλες μπάλες), όλα κατασκευασμένα από καρβίδιο του βολφραμίου (WC). Η υγρή μηχανική άλεση διεξήχθη μέχρι και 80 ώρες. Ο αρχικός λόγος της μάζας των σφαιρών προς τη μάζα του υλικού (ball-to-powder mass-ratio) ήταν 40:1, ο λόγος της μάζας του υγρού προς τη μάζα του υλικού (fluid-to-powder mass ratio) ήταν 4:1 και η ταχύτητα 300 rpm. Η διαδικασία διεκόπη αρκετές φορές και μικρή ποσότητα σκόνης αφαιρείτο για εξέταση των δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών της. Οι σκόνες που λαμβάνονταν, αφέθηκαν να στεγνώσουν υπό κενό για αρκετές ώρες πριν την έκθεσή τους στον αέρα. Έτσι, με αυτό τον τρόπο έγινε η εύρεση των παραμέτρων που οδηγούν στη κατασκευή νανοκρυσταλλικού Mg_2Si μέσω της διαδικασίας μηχανικής άλεσης [146] και πως αυτοί επηρεάζουν τα δομικά χαρακτηριστικά τους όπως το κρυσταλλικό μέγεθος (βλέπε ενότητα 3.1). Αξίζει να σημειωθεί ότι επιλέχθηκε η υγρή μηχανική άλεση για να αποφευχθεί η

εκτεταμένη συσσωμάτωση ενώ διαπιστώθηκε ότι η ξηρή μηχανική άλεση είναι πρακτικώς αδύνατη κάτω από διάφορες συνθήκες.

Η δεύτερη μεθοδολογία για την ανάπτυξη των νανოსύνθετων υλικών, των συστημάτων Mg_2Si και $CoSi$, βασίστηκε στη μηχανική μίξη τόσο του Mg_2Si με νανοσκόνη SiO_2 , όσο και του $CoSi$ με νανοσκόνη SiO_2 ή Al_2O_3 ή Si_3N_4 . Στόχος μας ήταν να αναπτυχθούν σύνθετα υλικά που αποτελούνταν από (α) μήτρα με δομικά χαρακτηριστικά της τάξης των μικρομέτρων και (β) διεσπαρμένη φάση με δομικά χαρακτηριστικά της τάξης των νανομέτρων.

Οι μήτρες, των συστημάτων Mg_2Si και $CoSi$, που θα χρησιμοποιηθούν για τη παρασκευή των νανοςύνθετων υλικών, προέκυψαν σύμφωνα με τη πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε στην υποενότητα 2.2.1. Έτσι, τόσο το καθαρό μονοφασικό Mg_2Si όσο το $CoSi$, αναμείχτηκαν μέσω μηχανικής μίξης σε γουδί με τα νανο-μεταλλικά-οξειδία.

Πιο συγκεκριμένα, στο σύστημα Mg_2Si , πραγματοποιήθηκε εισαγωγή με μηχανική μίξη του νανο-μεταλλικού-οξειδίου, νανοσκόνη SiO_2 , στο εσωτερικό της μήτρας Mg_2Si με πρόσμιξη Bi , σύμφωνα με τη σχέση $(1-x) Mg_{2.12}Si_{0.975}Bi_{0.025} + x SiO_2$, για τιμές του x 0.0%, 1.5%, 2.5%, 5.0%, 6.0% και 7.5% (στο κείμενο αυτά τα νανοςύνθετα θα αναφέρονται ως $Mg_{2.12}Si_{0.975}Bi_{0.025} / x SiO_2$, βλέπε Πίνακα 2.1), και έπειτα, το μίγμα από αυτές τις σκόνες, πυροσυσσωματώθηκε (βλέπε υποενότητα 2.2.2) για το σχηματισμό νανოსυνθέτων Mg_2Si με πρόσμιξη Bi / SiO_2 , προκειμένου να αξιολογηθούν οι Θ/Η ιδιότητές τους. Ακριβώς η ίδια πειραματική διαδικασία ακολουθήθηκε και στο σύστημα $CoSi$, με τρία διαφορετικά είδη νανοσκονών και διαφορετικές συγκεντρώσεις τους, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1: Παρασκευή νανοςύνθετων υλικών Mg_2Si και $CoSi$ με διαφορετικές συγκεντρώσεις και είδη νανοσκονών.

Νανοςύνθετα Υλικά (Μήτρα / Είδος Νανοσκόνης)	Συγκεντρώσεις νανοσκονών (%)
$Mg_{2.12}Si_{0.975}Bi_{0.025} / x SiO_2$	0.0, 1.5, 2.5, 5.0, 6.0 και 7.5
$CoSi / x SiO_2$	0.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 και 15.0
$CoSi / x Al_2O_3$	0.0, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 και 15.0
$CoSi / x Si_3N_4$	0.0, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5 και 10.0

ΠΥΡΟΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ

Μετά την ανάμιξη των $Mg_{2.12}Si_{0.975}Bi_{0.025} / x SiO_2$, $CoSi / x SiO_2$, $CoSi / x Al_2O_3$ και $CoSi / x Si_3N_4$, οι σκόνες πυροσυσσωματώθηκαν σε μονοαξονικό σύστημα συμπίεσης σε υψηλές θερμοκρασίες (HP20 από Thermal Technologies Inc), προκειμένου να εκτελεστούν οι Θ/Η μετρήσεις.

Οι σκόνες, για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών Mg_2Si , θερμάνθηκαν στους $860\text{ }^\circ C$ και διατηρήθηκαν σε αυτή θερμοκρασία για 60 λεπτά με πίεση 80MPa και ροή αργού. Τα πυροσυσσωματωμένα νανοσύνθετα δισκία Mg_2Si είχαν πυκνότητες μεταξύ 2.00 έως 2.16 g/cm^3 για τα νανοσύνθετα $Mg_{2.12}Si_{0.975}Bi_{0.025} / x SiO_2$.

Οι σκόνες, για την παρασκευή νανοσύνθετων υλικών $CoSi$, θερμάνθηκαν στους $1000\text{ }^\circ C$ αλλά η πίεση και ο χρόνος παραμονής στη μέγιστη θερμοκρασία παραμένουν ίδιοι όπως πιο πάνω. Τα πυροσυσσωματωμένα νανοσύνθετα δισκία $CoSi$ είχαν πυκνότητες μεταξύ 5.23 έως 6.25 g/cm^3 , 5.18 έως 6.25 g/cm^3 και 4.65 έως 6.25 g/cm^3 για τα νανοσύνθετα $CoSi / x SiO_2$, $CoSi / x Al_2O_3$ και $CoSi / x Si_3N_4$, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί, ότι η πυκνότητα της πυροσυσσωματωμένης μήτρας $CoSi$ αντιστοιχεί στο ~97% της θεωρητικής τιμής για το $CoSi$. Η πυκνότητα των δισκίων υπολογίστηκε ακριβώς με τον ίδιο τρόπο όπως περιγράφηκε πιο πάνω.

2.3 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

2.3.1 ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΟΜΙΚΟΥ ΚΑΙ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟΥ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων που προέκυψαν κατά την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής περιλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα τεχνικών και επιτυγχάνεται με εφαρμογή Περίθλασης Ακτίνων-X κόνεως (PXRD), Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων-X (EDS), Υψηλής ανάλυσης Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (HRTEM) και Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC).

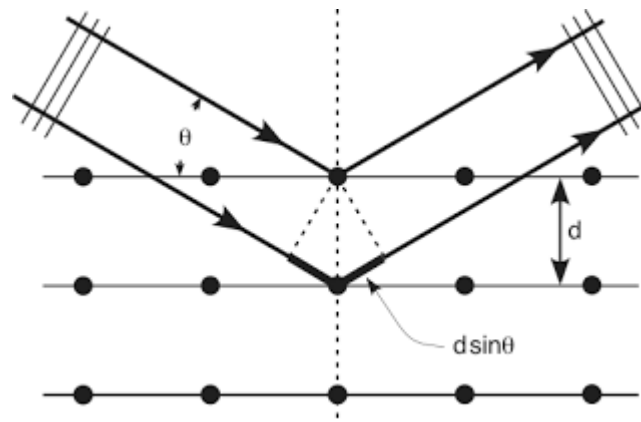
Οι μετρήσεις PXRD πραγματοποιήθηκαν από την υποψήφια χρησιμοποιώντας εξοπλισμό στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Οι μετρήσεις TEM και HRTEM διεξήχθησαν τόσο στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης από τους Υποψήφιο Διδάκτορα Θωμά Αλταντζή και Δρ. Χρήστο Λιούτα (βλέπε ενότητα 3.1) όσο και στα εργαστήρια του CPERI / CERTH, στη Θέρμη, (Θεσσαλονίκη) από τον Δρ. Ανδρέα Δελημήτη (βλέπε ενότητα 4.3). Μέρος των μετρήσεων SEM / EDX πραγματοποιήθηκαν από την Δρ. Ελένη Παυλίδου στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (βλέπε ενότητα 3.2, 3.3), ενώ όλες οι υπόλοιπες μετρήσεις

πραγματοποιήθηκαν από την υποψήφια χρησιμοποιώντας εξοπλισμό στο Πανεπιστήμιο Κύπρου. Οι μετρήσεις DSC πραγματοποιήθηκαν στα Εργαστήρια του Αριστοτέλειου Πανεπιστήμιου Θεσσαλονίκης (Τμήμα Φυσικής) από τον Δρ. Κωνσταντίνο Χρυσάφη (βλέπε ενότητα 3.2).

Περίθλαση Ακτίνων-X κόνεως (Powder X-Ray Diffraction, PXRD)

Ο πιο συνηθισμένος τρόπος παραγωγής ακτίνων-X είναι η πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενεργείας στην επιφάνεια ενός μετάλλου (στόχο) με μεγάλο ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια αυτά προσπίπτοντας στο στόχο διεγείρουν τα ηλεκτρόνια των εσωτερικών στοιβάδων του μετάλλου προκαλώντας την απόσπασή τους. Το «κενό» αυτό στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου καλύπτεται από ηλεκτρόνια υψηλότερων εξωτερικών ενεργειακά στοιβάδων. Η παραπανίσια ενέργεια, δηλαδή η ενεργειακή διαφορά των δυο στοιβάδων, ελευθερώνεται με την εκπομπή φωτονίου (ακτίνες-X).

Περίθλαση μιας ακτινοβολίας συμβαίνει όταν αυτή προσπέσει σε φράγμα που αποτελείται από παράλληλες σχισμές ίσου πλάτους d , και μόνο όταν ισχύει $\lambda > d$. Οι ακτίνες-X έχουν μήκη κύματος που κυμαίνονται συνήθως μεταξύ $0,1 - 10 \text{ \AA}$, επομένως είναι αδύνατο να κατασκευαστεί μηχανικό φράγμα για την περίθλαση, αφού με την υπάρχουσα τεχνολογία το d μπορεί να φτάσει τα 1000 \AA . Ο von Laue το 1912 πρότεινε τη χρήση φυσικών κρυστάλλων σαν φράγματα περίθλασης, αφού η διάταξη των ατόμων μπορεί να θεωρηθεί σαν μια σειρά από παράλληλα δικτυωτά επίπεδα, τα οποία απέχουν μεταξύ τους αποστάσεις της τάξης του 1 \AA και είναι ίσες μεταξύ τους. Έτσι γνωρίζοντας το d μπορεί να υπολογιστεί το λ και ο κρύσταλλος να χρησιμοποιηθεί σαν φράγμα περίθλασης. Τα φάσματα περίθλασης μπορούν να αποτυπωθούν είτε σαν ομόκεντροι κύκλοι σε κατάλληλο φωτογραφικό φιλμ, είτε σαν τρισδιάστατα πλέγματα από φωτεινά σημεία (βλέπε Σχήμα 2.1). Η αναγκαία συνθήκη για αν υπάρχει συμβολή μέγιστης έντασης, βρέθηκε από τους W.H και W. L. Bragg (πατέρα και γιο) και είναι: $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$, όπου n ακέραιος αριθμός που παίρνει τιμές 0, 1, 2, 3, 4 και αναφέρεται στα διαδοχικά νοητά κρυσταλλικά επίπεδα.



Σχήμα 2.1: Νόμος του Bragg.

Χρησιμοποιείται για ταυτοποίηση της δομικής φάσης του υλικού, αξιολόγηση της καθαρότητας, μελέτη της κρυσταλλικότητας του υλικού (νανοϋλικά, μητρικά και σύνθετα υλικά) καθώς και υπολογισμός του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών όπου αυτά εφαρμόζονται. Έτσι, χρησιμοποιώντας ένα Rigaku Miniflex περιθλασίμετρο ακτίνων-X κόνεως με ακτινοβολία $K\alpha$ χαλκού και φίλτρο νικελίου (Ni), το οποίο λειτουργεί στα 30 kV και 15 mA, ελήφθησαν ακτινογραφήματα για όλα τα υλικά, από $10-80^\circ$ με ρυθμό καταγραφής 0.5-1.0 $^\circ/\text{min}$. Από τα ακτινογραφήματα διαπιστωνόταν η μονοφασικότητα (ή όχι) του υλικού που οδηγούσε στη λήψη απόφασης για περαιτέρω ανάλυση.

Για τα νανοκρυσταλλικά υλικά ήταν εφικτός ο προσδιορισμός του μεγέθους των νανοκρυσταλλιτών, το οποίο δίνεται από την σχέση Scherrer [147]:

$$D = \frac{\lambda}{\beta_C^{structure} \cdot \cos \theta} \quad , \quad (2.1)$$

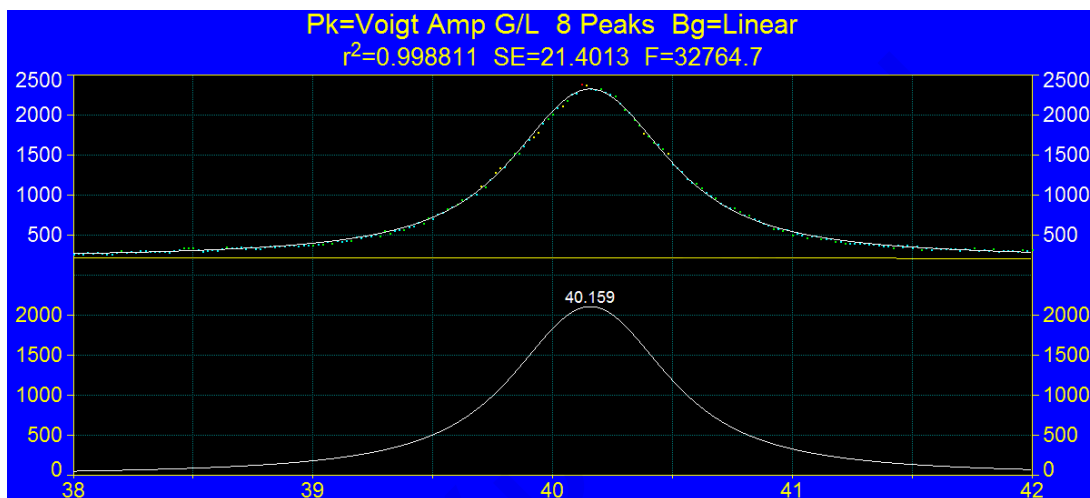
όπου D το μέγεθος των νανοκρυσταλλιτών, λ το μήκος κύματος ακτίνας-X της $\text{Cu } K\alpha 1$ ακτινοβολίας, θ είναι η θέση της κορυφής και $\beta_C^{structure}$ είναι η συνιστώσα Voigt της ολοκληρωμένης διεύρυνσης της κορυφής όπου υπολογίζεται από την πιο κάτω σχέση:

$$\beta_C^{structure} = \beta_C^{measured} - \beta_C^{reference} \quad , \quad (2.2)$$

για τη διόρθωση της διεύρυνσης λόγω οργάνου. Περισσότερες διευκρινήσεις βλέπε ενότητα 3.1.2.

Με δεδομένο ότι για τέτοιους υπολογισμούς απαιτούνται διορθώσεις του background-BG καθώς επίσης και της κορυφής $K\alpha 2$ όλων των ακτινογραφημάτων, με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού (Rigaku-Standard Data Processing-Peak Search), προβαίνουμε στους

υπολογισμούς αυτούς με την εξίσωση Scherrer. Στη συνέχεια μέσω του λογισμικού Peak Fit 4 (PF4) έγινε η ανάλυση σε κάθε ακτινογράφημα με προσαρμογή (fit) της υψηλότερης κορυφής του Mg_2Si (220) με τη συνάρτηση Voigt Gauss/Lorentzian (Σχήμα 2.2) υπολογίζοντας έτσι, το εύρος στο μέσο της έντασης (Full Width Half Maximum-FWHM) και τη γωνία 2θ , στοιχεία τα οποία ήταν απαραίτητα για τον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών σκόνης του Mg_2Si με τη μέθοδο Scherrer [148].



Σχήμα 2.2: Τυπικό διάγραμμα, το οποίο δείχνει την προσαρμογή (fitting) της υψηλότερης κορυφής του Mg_2Si (220) με τη συνάρτηση Voigt Gauss/Lorentzian μέσω του λογισμικού Peak Fit 4 (PF4) για το δείγμα Mg_2Si , το οποίο αλέστηκε με μεγάλες μπάλες (διαμέτρου 10 mm) για 10 ώρες.

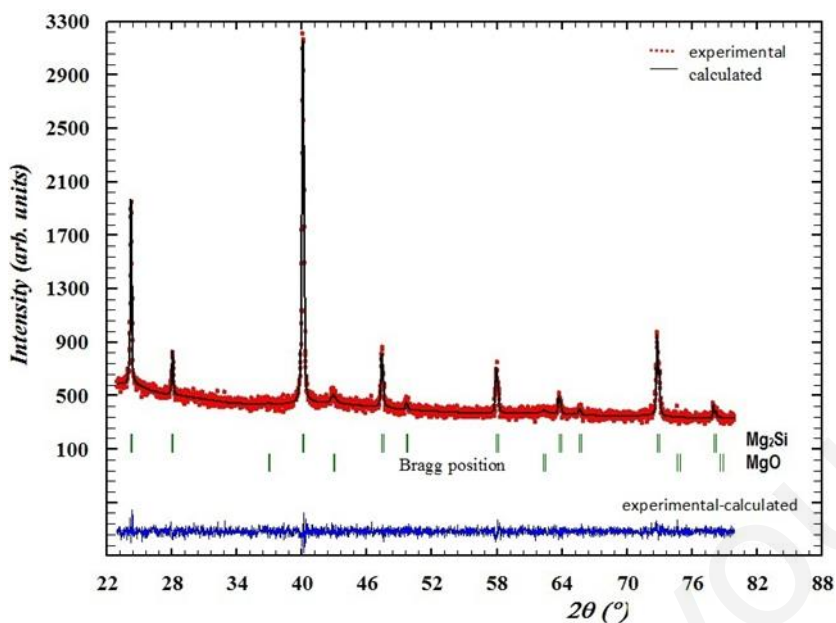
FullProf Suite ToolBar

Η ανάγκη για την ανάλυση Rietveld προέκυψε λόγω του ότι θέλαμε να υπολογίσουμε τόσο τις παραμέτρους πλέγματος όσο και να γίνει ποσοτική ανάλυση στα υλικά μας, δηλαδή να βρεθεί το επί τοις εκατό ποσοστό της κάθε φάσης που υπάρχει στο υλικό μας.

Έτσι, για την ανάλυση Rietveld απαιτείται ένα αρχείο με τα χαρακτηριστικά της δομής που θα δοκιμαστεί και το πειραματικό προφίλ PXRD. Η δομή που θα χρησιμοποιηθεί για τους διάφορους υπολογισμούς, έχει το δικό της προφίλ PXRD, το οποίο θα τελειοποιηθεί όταν επιτευχθεί η καλύτερη προσαρμογή με το πειραματικό προφίλ. Δηλαδή, θα γίνει μια προσαρμογή του θεωρητικού ακτινογραφήματος PXRD του υλικού μας με το πειραματικό του προφίλ. Η προσαρμογή επιτυγχάνεται από μια μη-γραμμική ελαχίστων τετραγώνων

βελτίωση της δομής (συμμετρία κρυστάλλων, παράμετροι μοναδιαίας κυψελίδας, ατομικές θέσεις, μετατοπίσεις) και από μη-δομικές παραμέτρους [non-structural parameters] (παραμέτροι background, μέγεθος κρυσταλλιτών, strain). Η λαμβανόμενη εγκυρότητα της δομής αξιολογείται από την αξιοπιστία των παραγόντων προσαρμογής (R_F και R_B) και από τη γραμμή η οποία παρουσιάζει τη διαφορά μεταξύ του υπολογιζόμενου και του πειραματικού προφίλ. Στην παρούσα διδακτορική διατριβή το λογισμικό FullProf Suite ToolBar χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση Rietveld.

Πιο συγκεκριμένα, τα δεδομένα PXRD του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ (ενότητα 3.3) προσαρμόστηκαν με τη χρήση του λογισμικού FullProf Suite ToolBar, η οποία είναι μια γνωστή μέθοδος προσαρμογής προφίλ της σκόνης (powder profile fitting) για την εύρεση της βέλτιστης λύσης (structural refinement). Οι παράμετροι της μοναδιαίας κυψελίδας και άλλες δομικές παράμετροι βελτιώθηκαν με τη χρήση αυτής της μεθόδου, από το αρχείο Pauling File Browser. Το Mg_2Si έχει δομή αντιφθορίτη (antifluorite), ανήκει στην ομάδα συμμετρίας χώρου (space group) Fm-3m, ενώ το προφίλ προσαρμογής (fitted profile) και οι θέσεις των κορυφών Bragg για το Mg_2Si φαίνονται στο Σχήμα 2.3. Η ποσοτική ανάλυση από το FullProf Suite ToolBar του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ έδειξε ότι το λαμβανόμενο υλικό αποτελείται από δύο φάσεις (Mg_2Si και MgO). Επίσης, υπολογίστηκαν οι βέλτιστες παράμετροι πλέγματος και το επί τοις εκατό ποσοστό του MgO στο υλικό. Τέλος, οι παράμετροι πλέγματος υπολογίστηκαν και στο $Mg_2Si_{1-y}Sb_y$ (ενότητα 3.3, Σχήμα 3.29). Αξίζει να σημειωθεί ότι για τον υπολογισμό των παραμέτρων πλέγματος χρησιμοποιήθηκε ως αναφορά σκόνη Si, η οποία αναμειχθηκε με τη σκόνη του υλικού στο οποίο ήθελα να υπολογίσω αυτές τις παραμέτρους. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε σε επιλεγμένα δείγματα.



Σχήμα 2.3: Βέλτιστο προφίλ X-ray κόνεως του συστήματος $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τα πειραματικά δεδομένα και η μαύρη γραμμή αντιπροσωπεύει το υπολογιζόμενο προφίλ της σκόνης.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) και Φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy, EDS)

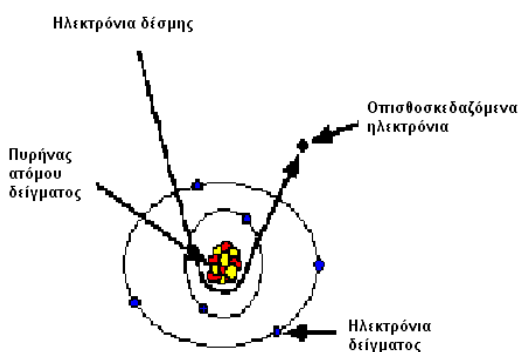
Το SEM χρησιμοποιείται για μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών από τη μελέτη των επιφανειών των υλικών και τη μελέτη του μεγέθους των σωματιδίων που προκύπτουν από πιθανή συσσωμάτωση των κόκκων των σκονών, ενώ το EDS χρησιμοποιείται για τη στοιχειακή ανάλυση των υλικών (μητρικών, νανοϋλικών και σύνθετων) και εκτίμηση στοιχειομετρίας και καθαρότητας. Επίσης, υπάρχει η δυνατότητα της χαρτογράφησης (mapping) σε ποιοτικό επίπεδο, όπου τα χρώματα διαμορφώνονται ανάλογα με τις σχετικές συγκεντρώσεις των στοιχείων στο υλικό.

Γενικά, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν

πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες-X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι, το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτινών-X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημιποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού.

► Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons)

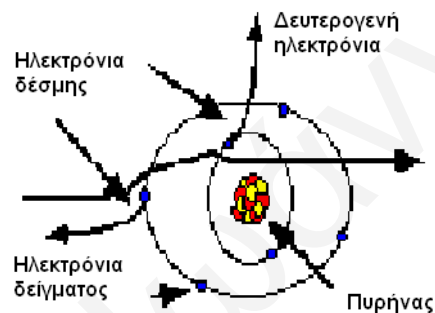
Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης με ενέργεια π.χ 30 KeV φθάσουν στην επιφάνεια του δείγματος διεισδύουν σε βάθος που εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό. Τα ηλεκτρόνια ταξιδεύουν προς τυχαίες κατευθύνσεις μέσα στο δείγμα και συγκρούονται με τα άτομα του δείγματος. Τα ηλεκτρόνια συγκρούονται ελαστικά με τον πυρήνα του ατόμου (ειδικά σε μεγάλα άτομα) και σκεδάζονται προς οποιαδήποτε κατεύθυνση χωρίς σημαντική απώλεια της ενέργειάς τους (κρατούν το 50 με 80% της αρχικής ενέργειας). Εκείνα τα ηλεκτρόνια που σκεδάζονται προς τα πίσω με γωνία 180° λέγονται οπισθοσκεδαζόμενα (Backscattered electrons, BSE, βλέπε Σχήμα 2.4). Έχουν μεγαλύτερη ενέργεια και εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος από το δείγμα. Το ποσοστό των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται οπισθοσκεδαζόμενα, εξαρτάται από τον ατομικό αριθμό του ατόμου του δείγματος. Για τα ελαφρά στοιχεία είναι ~6% ενώ για τα βαρύτερα ~50%. Επομένως η αλλαγή του ποσοστού των BSE δίνει διαφοροποίηση στην εικόνα ανάλογα με τον ατομικό αριθμό. Οι βαρύτερες φάσεις φαίνονται φωτεινότερες από τις ελαφρύτερες. Έτσι έχουμε πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος.



Σχήμα 2.4: Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

► Δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electrons, SE)

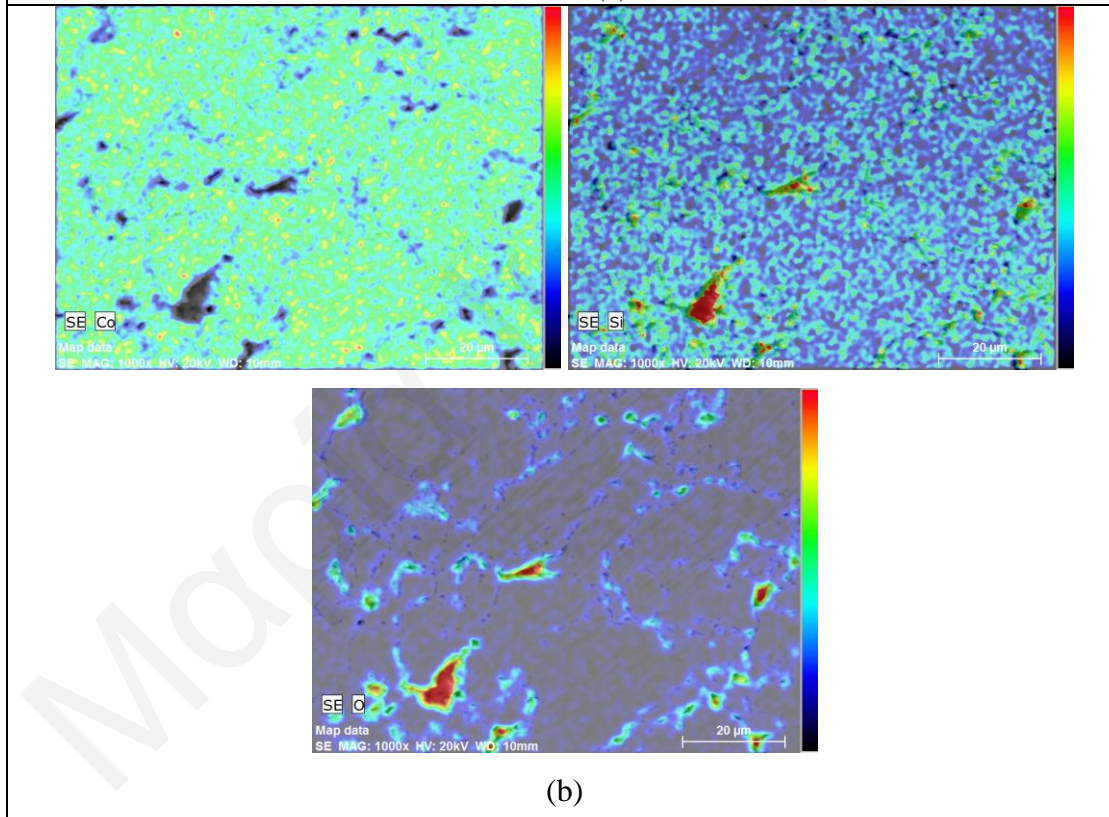
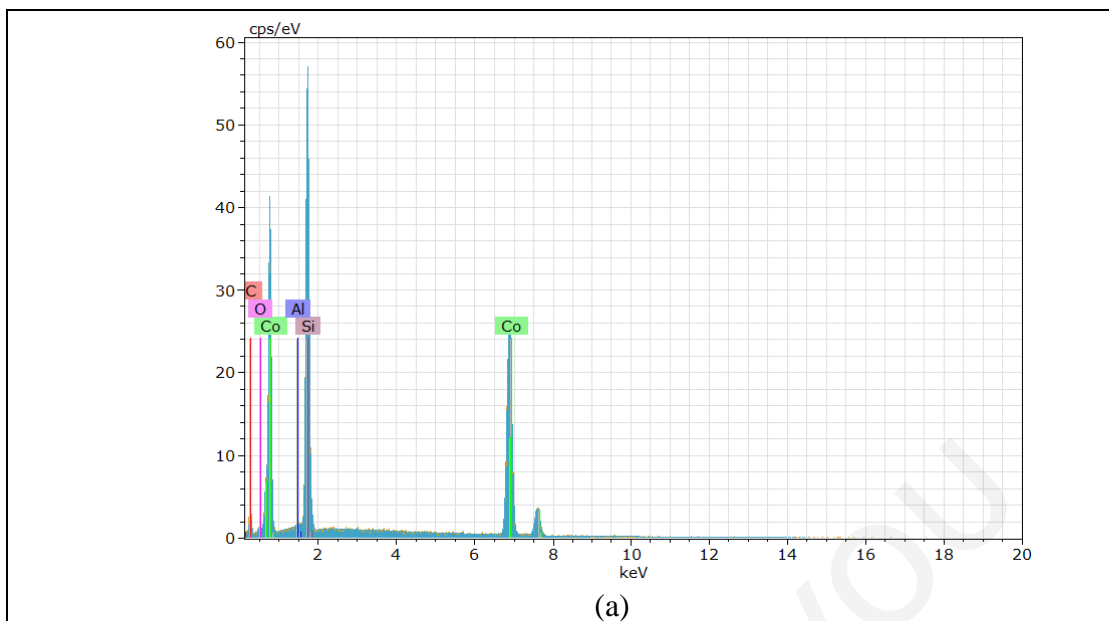
Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης συγκρούονται με τα ηλεκτρόνια του ατόμου μερικά από τα χαλαρά συγκρατούμενα ηλεκτρόνια μπορεί να φύγουν από το άτομο και ονομάζονται δευτερογενή ηλεκτρόνια (βλέπε Σχήμα 2.5). (Κάθε προσπίπτον ηλεκτρόνιο μπορεί να παράγει αρκετά δευτερογενή). Κάθε ηλεκτρόνιο που εγκαταλείπει το άτομο μετά από σύγκρουση με άλλο υψηλής ενέργειας είναι θεωρητικά ένα δευτερογενές ηλεκτρόνιο. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χαμηλής ενέργειας (50eV) και εκπέμπονται κοντά στην επιφάνεια του δείγματος αφού αυτά που εκπέμπονται από μεγαλύτερο βάθος, απορροφούνται εύκολα από την μάζα του δείγματος. Γι' αυτό τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για την απεικόνιση της επιφάνειας του δείγματος.



Σχήμα 2.5: Δευτερογενή ηλεκτρόνια.

Πιο συγκεκριμένα τα δείγματα εξετάστηκαν με τους εξοπλισμούς Tescan Vega LSU καθώς, Jeol 840A και Oxford, model ISIS 300. Οι μελέτες της Φασματοσκοπία Ενεργειακής Σκέδασης Ακτίνων-X (EDS) πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση ενός Μικροσκόπιο Σάρωσης Jeol 840A με επισυναπτόμενο φασματόμετρο ενεργειακής σκέδασης (Oxford, μοντέλο ISIS 300) για την ανάλυση/μελέτη της Φασματοσκοπίας ενεργειακής σκέδασης ακτίνων-X (EDX) και οι εικόνες της στοιχειακής κατανομής πάρθηκαν σε γυαλισμένες επιφάνειες. Το σημείο της δέσμης ήταν 1 μικρόμετρο, η τάση επιτάχυνσης 20 kV, το ρεύμα της δέσμης 0,4 nA, η working distance 20 mm και ο χρόνος καταμέτρησης 60s σε πραγματικό χρόνο. Αρκετές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε κάθε δείγμα, στις περιοχές $\sim 20 \times 20 \mu\text{m}^2$ και κατά μέσο όρο. Αξίζει να σημειωθεί ότι μέσω του προγράμματος επεξεργασίας εικόνας, Image J, αναλύθηκαν εικόνες SEM για προσδιορισμό του μεγέθους των κόκκων.

Με το EDS παρέχεται το συμβατικό φάσμα ακτίνων-X (βλέπε Σχήμα 2.6a) και μια ουσιαστική εικόνα της κατανομής των στοιχείων πάνω στην επιφάνεια, που ονομάζεται EDS χαρτογράφησης (EDS mapping, βλέπε Σχήμα 2.6b). Η εικόνα που λαμβάνεται είναι μία έγχρωμη εικόνα SEM, στην οποία το χρώμα δίνει πληροφορίες για την ποσότητα/περιεκτικότητα του στοιχείου που ερευνάται σε κάθε περιοχή. Η απεικόνιση από δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary electron - SE) χρησιμοποιήθηκε για εύρεση της μορφολογίας (μορφολογία των κόκκων καθώς και το μέγεθος) των σκονών και των πυροσυσσωματωμένων δισκίων. Η απεικόνιση από οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (BSE) χρησιμοποιήθηκε για να ανιχνεύσει διαφορές στη σύνθεση εντός του δείγματος, δεδομένου ότι τα βαρέα στοιχεία (υψηλό ατομικό αριθμό) οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων είναι πιο έντονα από ότι τα ελαφριά στοιχεία (χαμηλό ατομικό αριθμό) και ως εκ τούτου εμφανίζονται φωτεινότερα στην εικόνα, όπως έχει ήδη αναφερθεί.

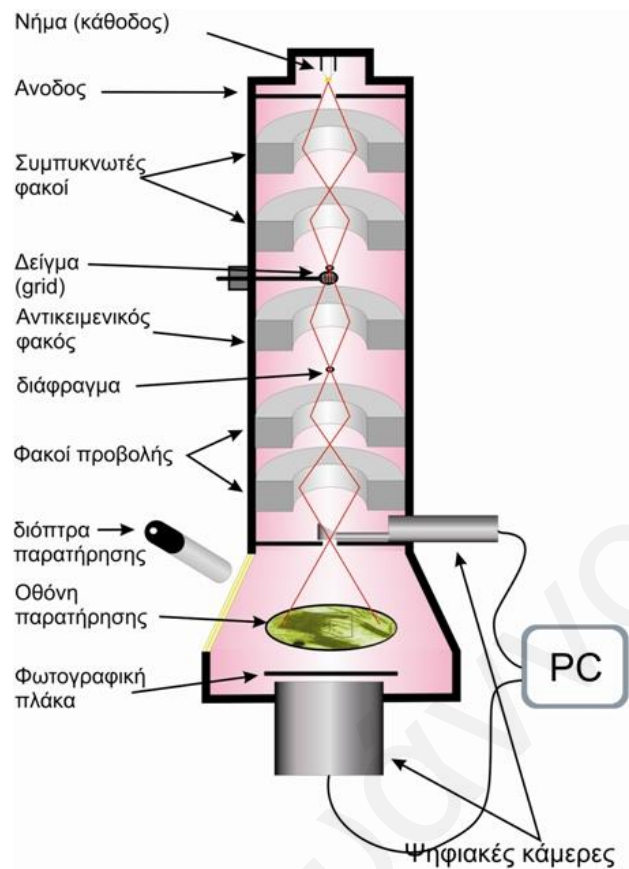


Σχήμα 2.6: (a) Συμβατικό φάσμα ακτίνων-X και (b) EDS χάρτες στοιχειακής κατανομής των στοιχείων Co, Si και O πάνω στην επιφάνεια του νανοσύνθετου $\text{CoSi} / 2.5\% \text{SiO}_2$. Το σύστημα χρωματισμού ακολουθεί μια κλίμακα ουράνιου τόξου, από το μπλε (ελάχιστη συγκέντρωση) στο κόκκινο (μέγιστη συγκέντρωση) και δεν αντιστοιχεί σε ποσοτικά αποτελέσματα.

Υψηλής ανάλυσης Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης [ΗΜΔ] (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Διέλευσης (ΗΜΔ) χρησιμοποιείται για εξακρίβωση της τοπογραφίας και της μορφολογίας ενός δείγματος, όπως και το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Εξαιτίας όμως της μεγαλύτερης διακριτής του ικανότητας, μπορεί να δώσει αποκλειστικές πληροφορίες για την κρυσταλλικότητα ενός δείγματος, τη διάταξη των ατόμων, το βαθμό της αταξίας τους και τις ενδοατομικές αποστάσεις. Όταν είναι εξοπλισμένο με κατάλληλο ανιχνευτή, είμαστε σε θέση να εκτιμήσουμε την ποιοτική και ποσοτική σύσταση του δείγματος σε περιοχές μερικών νανομέτρων καθώς και να παρατηρήσουμε την ακριβή χωροθέτηση των διαφόρων χημικών στοιχείων στο δείγμα.

Γενικά, στο ΗΜΔ (Σχήμα 2.7), η πηγή ηλεκτρονίων αποτελείται ένα νήμα βολφραμίου που με την πυράκτωσή, όταν περάσει από αυτό ηλεκτρικό ρεύμα, εκπέμπει ηλεκτρόνια. Μεταξύ του νήματος, που αποτελεί την κάθοδο, και της ανόδου, εφαρμόζεται μια διαφορά δυναμικού (συνήθως της τάξης των 60-100 kV) η οποία επιταχύνει τα ηλεκτρόνια. Η πορεία των ηλεκτρονίων, ρυθμίζεται από τους ηλεκτρομαγνητικούς φακούς στους οποίους αλλάζοντας την ένταση του ρεύματος που τους διαπερνάει, μπορούμε να μεταβάλλουμε την ένταση του μαγνητικού πεδίου τους (δηλαδή την εστιακή τους απόσταση) και επομένως να εστιάσουμε τη δέσμη των ηλεκτρονίων πάνω στο παρασκεύασμα. Οι κύριες ρυθμίσεις σ' ένα ΗΜΔ επιτυγχάνονται με: (1) τον συγκεντρωτικό φακό (condenser lens), εστίαση της δέσμης στο παρασκεύασμα, (2) τον αντικειμενικό φακό (objective lens), εστίαση της εικόνας στην οθόνη, (3) τον ενδιάμεσο ή και φακό προβολής (intermediate, projector lens), για τη ρύθμιση της μεγέθυνσης. Η εικόνα σχηματίζεται πάνω σε μια οθόνη επικαλυμμένη με φωσφορίζουσα ουσία η οποία διεγείρεται από τα ηλεκτρόνια που πέφτουν επάνω της, αφού αυτά διαπεράσουν το παρασκεύασμα. Για μια σωστή ανάλυση, τα δείγματα θα πρέπει να αντέχουν σε υψηλό κενό, να είναι σταθερά στο βομβαρδισμό ηλεκτρονίων, και να είναι λεπτά ώστε να μπορούν τα ηλεκτρόνια να τα διαπερνούν και να επιτρέπουν την διαφορική σκέδασή τους. Έτσι, στη φωτογραφία του εξεταζόμενου δείγματος, οι σκοτεινές περιοχές αντιστοιχούν σε σημεία του που δεν τα διαπερνούν τα ηλεκτρόνια (ηλεκτρονιόφιλα ή ηλεκτρονικά πυκνά σημεία, electron dense) και οι φωτεινές περιοχές με διαπερατά σημεία (ηλεκτρονικά διαφανή, electron lucent).

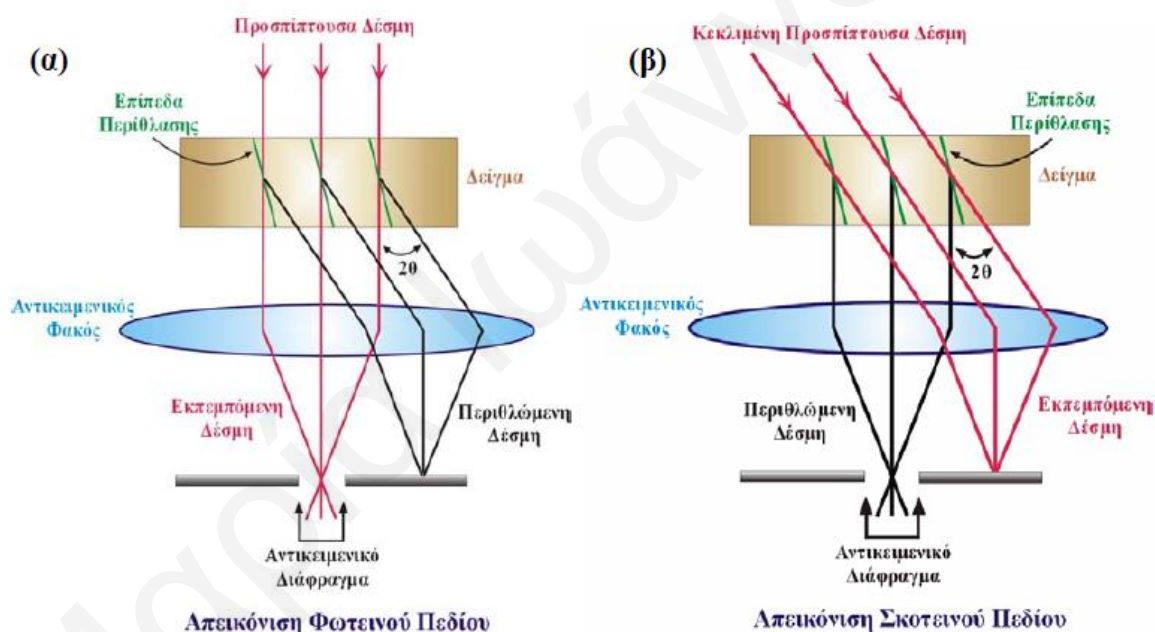


Σχήμα 2.7: Σχηματική παράσταση ενός Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η κεντρική ιδέα στην απεικόνιση χρησιμοποιεί διαφορές μεταξύ των ηλεκτρονίων μετά την αλληλεπίδραση με το δείγμα στη μορφή των εικόνων αντίθεσης (contrast images). Υπάρχουν τρεις μέθοδοι απεικόνισης: (1) Φωτεινού Πεδίου (Bright Field - BF), (2) Σκοτεινού Πεδίου (Dark Field - DF) και (3) Υψηλής Ανάλυσης (High-Resolution - HR).

Η εικόνα του δείγματος, στη συμβατική μικροσκοπία, σχηματίζεται επιλεκτικά επιτρέποντας μόνο την εκπεμπόμενη δέσμη (απεικόνιση φωτεινού πεδίου) ή σε μία από τις περιθλώμενες δέσμες (απεικόνιση σκοτεινού πεδίου) να φτάσουν στην στήλη του μικροσκοπίου μέσω της αντικειμενικής οπής. Η αντίθεση εικόνας προκαλείται από τις μεταβολές στις εντάσεις των εκπεμπόμενων και περιθλώμενων δεσμών, λόγω διαφορών στις συνθήκες περίθλασης, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της μικροδομής που απαντώνται στην πορεία των ηλεκτρονίων. Η αντίθεση φωτεινού πεδίου (Σχήμα 2.8α) παράγεται είτε με ανακοπή των ηλεκτρονίων που ανακλώνται με γωνίες μεγαλύτερες της αντικειμενικής οπής (αντίθεση σκέδασης), είτε με την αλληλεπίδραση μεταξύ του ανακλώμενου και του

προσπίπτοντος κύματος στο σημείο εικόνας (αντίθεση φάσης). Οι εικόνες Φωτεινού Πεδίου χρησιμοποιούνται συνήθως για να μελετηθούν τα μικρο-δομικά χαρακτηριστικά των υλικών. Η αντίθεση σκοτεινού πεδίου (Σχήμα 2.8β) επιτυγχάνεται με μείωση της γωνίας με την οποία η αρχική δέσμη προσπίπτει στο δείγμα, έτσι ώστε η αρχική δέσμη να προσπίπτει στο αντικειμενικό διάφραγμα. Οι εικόνες Σκοτεινού πεδίου είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για την εξέταση των μικρο-δομικών λεπτομερειών σε μια απλή κρυσταλλική φάση. Εάν η μικροδομή περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλική φάση τότε: (1) στο DF, επιλέγεται για την απεικόνιση, μόνο η κρυσταλλική φάση που έχει διάσπαρτα ηλεκτρόνια σε συγκεκριμένη περιθλώμενη δέσμη και θα πρέπει να φωτίζεται στην DF εικόνα. Έτσι, με την απεικόνιση σε DF φαίνεται η λεπτομέρεια της μικροδομής, η οποία δεν μπορεί να παρατηρηθεί σε BF.



Σχήμα 2.8: Απεικόνιση (α) φωτεινού και (β) σκοτεινού πεδίου.

Παρατηρήσεις από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM), διεξήχθησαν σε επιλεγμένα δείγματα (βλέπε ενότητα 3.1), χρησιμοποιώντας ένα JEOL 120CX ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, το οποίο λειτουργεί στα 100 kV και ένα JEOL 2011 TEM το οποίο λειτουργεί στα 200 kV και έχει σημειακή διακριτική ικανότητα (point resolution) 0.194 nm. Δείγματα κατάλληλα για TEM παρατήρηση ελήφθησαν π.χ. από υλικά που υπέστησαν μηχανική άλεση και έπειτα κολλήθηκαν σε πλέγματα χαλκού. Η ανάλυση της εικόνας για την εκτίμηση του

μεγέθους των κρυσταλλιτών και το FFT φιλτράρισμα (filtering) έγινε χρησιμοποιώντας το ImageJ (που είναι δωρεάν) και το i-TEM (από Soft Imaging System) λογισμικό, αντίστοιχα.

Συμβατικές (Conventional) αλλά και υψηλής ανάλυσης ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διέλευσης (TEM, HRTEM) παρατηρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε επιλεγμένα δείγματα, του συστήματος νανοσύνθετων $\text{CoSi} / x \text{Si}_3\text{N}_4$ (βλέπε ενότητα 4.3), χρησιμοποιώντας το JEOL 2011 TEM, το οποίο λειτουργεί στα 200 kV με σημειακή διακριτική ικανότητα 0.23 nm και προσαρμόζεται (fitted) με ένα EDX ανιχνευτή (Oxford Instruments, μοντέλο INCA x-sight). Δείγματα κατάλληλα για ηλεκτρονική μικροσκοπία παρασκευάστηκαν από διασπορά θρυμματισμένου υλικού σε υπέρλεπτα lacey C films που στηρίζονταν σε 3.05 mm πλέγματα χαλκού.

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC)

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης είναι τεχνική ανίχνευσης φυσικοχημικών διεργασιών υλικών (δείγμα), που συνοδεύονται από ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον. Παρατηρούνται ενδόθερμες διεργασίες, όπου το δείγμα λαμβάνει θερμότητα από το περιβάλλον, αλλά και εξώθερμες διεργασίες, όπου το δείγμα αποδίδει θερμότητα στο περιβάλλον. Σκοπός είναι η καταγραφή της θερμότητας που ανταλλάσσει το δείγμα με ένα καλά ορισμένο περιβάλλον (αναφορά) κατά τη θέρμανση ή ψύξη και των δύο με «σχεδόν» σταθερό ρυθμό $dT/dt = \text{σταθ.}$ Αξίζει να σημειωθεί ότι το υλικό αναφοράς στη θερμική ανάλυση είναι μία αδρανής ουσία η οποία δεν υπόκειται αλλαγή φάσης καθώς η θερμοκρασία μεταβάλλεται σε προκαθορισμένο εύρος και πιο συγκεκριμένα είναι crucible αλουμινίου. Η ποσότητα του δείγματος που χρησιμοποιείται είναι ~ 25 mg και ολόκληρη η διαδικασία γίνεται υπό ροή αζώτου. Έτσι, η DSC χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μεταβολών στις φυσικές ιδιότητες, την επιβεβαίωση της μονοφασικότητας των υλικών (όπου απαιτείται, π.χ. στα μητρικά υλικά) και τυχόν μετασχηματισμών φάσης.

Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) διεξήχθη στα BMed υλικά, βλέπε ενότητα 3.2, για να ακολουθηθεί η διαδικασία της σύνθεσης, καθώς και η κινητική μελέτη του Mg_2Si . Η διαφορική θερμική ανάλυση πραγματοποιήθηκε για να διερευνηθεί τόσο η θερμοκρασία της αντίδρασης στερεάς κατάστασης μετά από τη διαδικασία μηχανικής άλεσης με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης μέχρι 500 °C σε ατμόσφαιρα αζώτου όσο και η ενέργεια ενεργοποίησης. Οι θερμικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας τον εξοπλισμό Setaram DSC141. Οι βαθμονομήσεις της θερμοκρασίας και της ενέργειας του οργάνου

εκτελέστηκαν σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης, χρησιμοποιώντας τις θερμοκρασίες τήξης και τις ενθαλπίες τήξεως του υψηλής καθαρότητας ψευδαργύρου, κασσιτέρου και ινδίου που παρέχεται με το όργανο. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε μορφή σκόνης και ζυγίζονταν περίπου 25 mg. Έπειτα τοποθετούνταν σε crucible αλουμινίου και παράλληλα χρησιμοποιήθηκε και ένα άδειο crucible αλουμινίου ως αναφορά. Διατηρήθηκε σταθερή ροή αζώτου εντός της μονάδας του DSC, εξαλείφοντας έτσι τις θερμικές διακυμάνσεις και την εξασφάλιση της ισχύος του εφαρμοζόμενου προτύπου βαθμονόμησης από δείγμα σε δείγμα. Έτσι, ο βαθμός μετατροπής (α) (βλέπε ενότητα 3.2) υπολογίζεται από το λόγο της περιοχής/εμβαδού κάτω από την καμπύλη DSC έως το χρόνο i πάνω από το συνολικό εμβαδόν/περιοχή κάτω από τις αλληλεπικαλυπτόμενες εξώθερμες κορυφές.

Όλες οι προαναφερθείσες Τεχνικές Χαρακτηρισμού είναι συμπληρωματικές και οδηγούν στην πλήρη εικόνα των υλικών σε σχέση με τη καθαρότητα, σταθερότητα και ναοκρυσταλλικότητα.

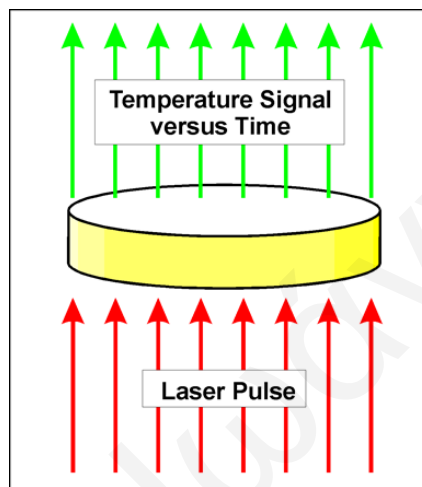
2.3.2 ΤΕΧΝΙΚΕΣ Θ/Η ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ

Η μελέτη των Θ/Η ιδιοτήτων αφορά τη μελέτη μεταβολών των όρων που επηρεάζουν το ZT αλλά και την κατανόηση των μηχανισμών που υπεισέρχονται. Συγκεκριμένα, ο Θ/Η χαρακτηρισμός περιλαμβάνει τον προσδιορισμό (α) του συντελεστή Seebeck, (β) της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, (γ) της θερμικής αγωγιμότητας και (δ) της συγκέντρωσης των φορέων και της ευκινήσιας μέσω φαινομένου Hall και οπτικών μετρήσεων (Μετρήσεις ανακλαστικότητας υπερύθρου).

Οι μετρήσεις συγκέντρωσης των φορέων μέσω φαινομένου Hall πραγματοποιήθηκαν τόσο στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (Τμήμα Φυσικής) από τον Δρ. Ευριπίδη Χατζηκρανιώτη (βλέπε ενότητα 3.2) όσο και στο Πανεπιστήμιο Κύπρου (Τμήμα Μηχανικών Μηχανολογίας και Κατασκευαστικής) από την Υποψήφια Διδάκτορα Έλλη Συμεού (βλέπε ενότητα 4.1, 4.2 και 4.3) και Δρ. Ιωάννη Γιαπιντζάκη (βλέπε ενότητα 4.1). Οι οπτικές μετρήσεις (Μετρήσεις ανακλαστικότητας υπερύθρου) διεξήχθησαν στο Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης (Τμήμα Φυσικής) από τους Δρ. Θωμά Χασάπη (βλέπε ενότητα 3.1), Υποψήφια Διδάκτορα Έλενα Στεφανάκη και Δρ. Γιώργο Πολυμέρη (βλέπε ενότητα 3.3). Οι υπόλοιπες μετρήσεις (ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας, συντελεστή Seebeck) πραγματοποιήθηκαν από την υποψήφια, στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Κόνεως του Πανεπιστημίου Κύπρου.

Θερμική Αγωγιμότητα με την Τεχνική Παλμού Λείζερ (Laser flash technique, LFA)

Χρησιμοποιείται για τις μετρήσεις της θερμικής αγωγιμότητας στη θερμοκρασιακή περιοχή -125 μέχρι 1100 °C. Η μία πλευρά του κυλινδρικού δείγματος ακτινοβολείται από ένα μικρό/σύντομο παλμό θερμότητας από το λέιζερ και οι χρόνοι ακτινοβολήσης είναι $\leq 1\text{ms}$. Η προκύπτουσα αύξηση της θερμοκρασίας στην αντίθετη επιφάνεια μετράται με τη χρήση ενός υπέρυθρου ανιχνευτή και καταγράφεται, από την οποία η θερμική αγωγιμότητα υπολογίζεται από την αύξηση της θερμοκρασίας συναρτήσει των δεδομένων του χρόνου, βλέπε Σχήμα 2.9.



Σχήμα 2.9: Σχηματική αναπαράσταση όπου φαίνεται η μία πλευρά του κυλινδρικού δείγματος που ακτινοβολείται από ένα μικρό/σύντομο παλμό θερμότητας από το λέιζερ καθώς και η προκύπτουσα αύξηση της θερμοκρασίας στην αντίθετη επιφάνεια.

Για τη μέτρηση θερμικής αγωγιμότητας με την τεχνική αυτή μετράται η διαχυτότητα. Η θερμική διαχυτότητα (α) αναπαριστά πόσο γρήγορα διαχέεται η θερμότητα στο εσωτερικό ενός υλικού και ορίζεται ως το πηλίκο της αγόμενης θερμότητας προς την αποθηκευμένη θερμότητα. Πιο συγκεκριμένα ισχύει η πιο κάτω σχέση:

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \quad (m^2/C_p) \quad , \quad (2.3)$$

όπου λ είναι η θερμική αγωγιμότητα, δηλαδή η ικανότητα ενός υλικού να άγει θερμότητα και το γνόμενο ρC_p εκφράζει το ποσό της ενέργειας που μπορεί ένα υλικό να αποθηκεύσει ανά μονάδα όγκου. Συνεπώς, η θερμική διαχυτότητα ενός υλικού μπορεί να θεωρηθεί ως ο ρυθμός της θερμότητας που άγεται προς τη θερμότητα που αποθηκεύεται ανά μονάδα όγκου. Έτσι,

ένα υλικό που έχει υψηλή θερμική αγωγιμότητα ή χαμηλή θερμοχωρητικότητα προφανώς θα παρουσιάζει υψηλή θερμική διαχυτότητα. Όσο μεγαλύτερη είναι η θερμική διαχυτότητα, τόσο γρηγορότερα διαδίδεται η θερμότητα στο μέσο, ενώ μικρή τιμή της θερμικής διαχυτότητας σημαίνει ότι η θερμότητα σχεδόν ολοκληρωτικά απορροφάται από το υλικό και μόνο μια μικρή ποσότητα άγεται περαιτέρω.

Η αύξηση της θερμοκρασίας στην πίσω επιφάνεια του δείγματος πάχους l και ακτίνας r δίνεται από τη σχέση:

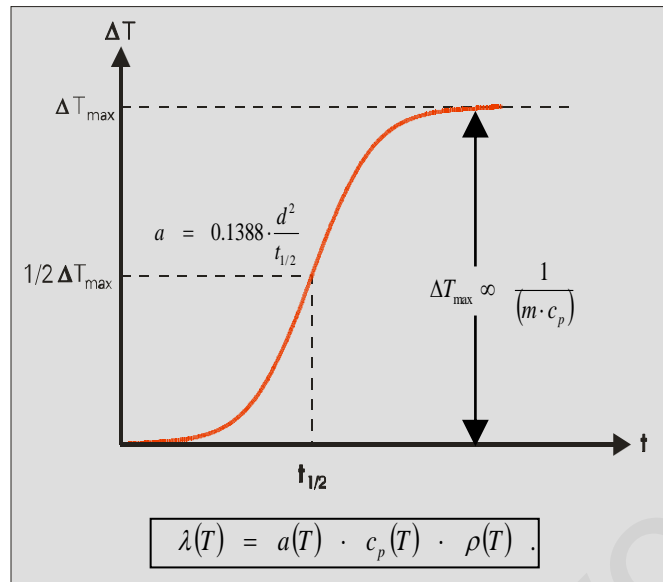
$$\Delta T(l, t) = \frac{Q}{\rho C_p l \pi r^2} \times \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 a t}{l^2}\right) \right], \quad (2.4)$$

όπου Q είναι η ενέργεια που απορροφάται από την μπροστινή επιφάνεια τη χρονική στιγμή $t=0$, l είναι το πάχος του δείγματος και r είναι η ακτίνα του δείγματος. Η θερμική διαχυτότητα (a) του δείγματος, συνάγεται από τη μέτρηση του χρόνου που χρειάζεται ώστε η πίσω επιφάνεια του δείγματος να αποκτήσει την μισή τιμή της μέγιστης.

Το Σχήμα 2.10, δείχνει τη μεταβολή της αδιάστατης θερμοκρασίας ΔT σαν συνάρτηση του t , όπως δίνεται από την Σχέση 2.4. Σύμφωνα με τους Parker et al, η θερμική διαχυτότητα (a) μπορεί να προσδιοριστεί από τη Σχέση 2.4 και το Σχήμα 2.10 στο σημείο όπου η αδιάστατη θερμοκρασία ΔT είναι ίση με 0.5. Σε αυτό το σημείο, ο χρόνος t ισούται με 0.1388 και ισχύει η πιο κάτω Σχέση:

$$a = 0.1388 \frac{d^2}{t_{1/2}}, \quad (2.5)$$

όπου $t_{1/2}$ είναι ο χρόνος που απαιτείται, ώστε η πίσω επιφάνεια να αποκτήσει θερμοκρασία ίση με την μισή τιμή της μέγιστης. Συνεπώς, η θερμική διαχυτότητα (a) μπορεί εύκολα να προσδιοριστεί από τη Σχέση 2.5 μετρώντας το χρόνο όταν η θερμοκρασία ΔT είναι ίση με 0.5 ($t_{1/2}$). Είναι σημαντικό να τονιστεί πως δεν είναι απαραίτητη η γνώση του ποσού της ενέργειας που απορροφάται στην μπροστινή επιφάνεια για να προσδιοριστεί η θερμική διαχυτότητα με αυτό το μαθηματικό μοντέλο. Αυτό εξαρτάται μόνο από την καμπύλη θερμοκρασία-χρόνος (Σχήμα 2.10) και το πάχος του στερεού.



Σχήμα 2.10: Σχηματική αναπαράσταση της μεταβολής της θερμοκρασίας ΔT σαν συνάρτηση του χρόνου t .

Στη συνέχεια, παρουσιάζεται η θεωρία του μοντέλου Cape – Lehman, μιας και αυτό χρησιμοποιείται για την καλύτερη προσαρμογή (fitting) του παλμού λέιζερ (βλέπε Σχήμα 2.11). Το 1963 οι Cape και Lehman παρουσίασαν ένα δυσδιάστατο μοντέλο για τη μέθοδο φλας, θεωρώντας ότι το δείγμα είναι κυλινδρικό με ακτίνα r_0 και πάχος L . Η αγωγή της θερμότητας διαμέσου του δείγματος θεωρήθηκε συμμετρική ως προς έναν άξονα. Η ενέργεια του παλμού που απορροφάται από το δείγμα, αρχικά σε θερμοκρασία T_0 , θεωρήθηκε ότι είναι ο σημαντικός όρος (source term) στην εξίσωση της ενέργειας. Ο source term ήταν συνάρτηση των συντεταγμένων της ακτίνας και του μήκους όπως και της μεταβλητής του χρόνου. Οι θερμικές απώλειες διαμέσου των επιφανειών του δείγματος υπολογίστηκαν σαν όρος γραμμικής ακτινοβολίας. Το μοντέλο των Cape-Lehman, χρησιμοποιείται για προσαρμογή (fitting) του παλμού και δίνεται παρακάτω:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial \delta(r, x, t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 \delta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \delta}{\partial r} + \frac{\partial^2 \delta}{\partial x^2} + \frac{q(r, x, t)}{k} \quad , \quad (2.6)$$

Για $0 < x < L$, $0 < r < r_0$, $t > 0$.

$$-\frac{\partial \delta}{\partial x} + v_x \delta = 0 \quad \text{όταν } x = 0 \text{ και } 0 < r < r_0 \text{ και } t > 0 \quad , \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial \delta}{\partial x} + v_x \delta = 0 \quad \text{όταν } x = L \text{ και } 0 < r < r_0 \text{ και } t > 0 \quad , \quad (2.8)$$

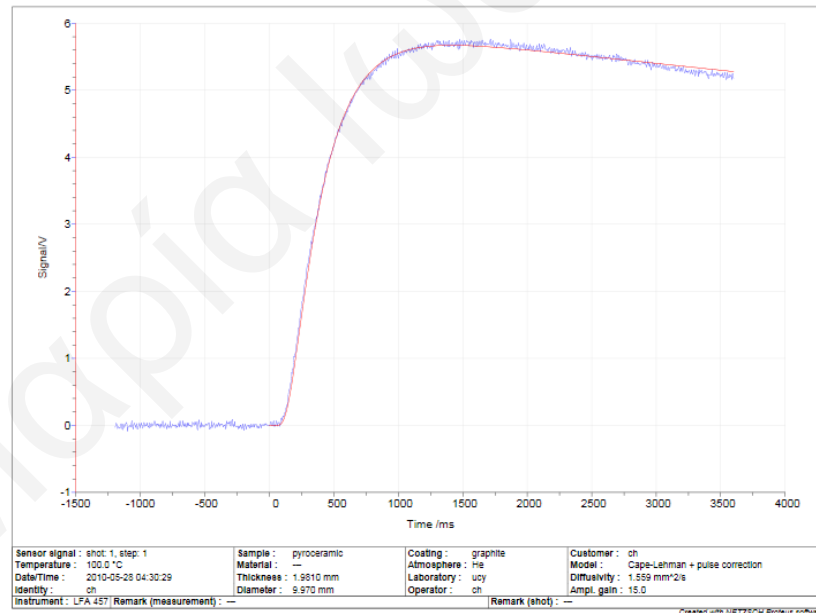
$$\frac{\partial \delta}{\partial x} + v_Y \delta = 0 \text{ όταν } r = r_0 \text{ και } 0 < x < L \text{ και } t > 0 \quad , \quad (2.9)$$

$$\delta = 0 \text{ όταν } t = 0 \text{ και } 0 < x < L \text{ και } 0 < r < r_0 \quad , \quad (2.10)$$

$$\text{Όπου } \delta(r, x, t) = T(r, x, t) - T_0 \quad , \quad (2.11a)$$

$$V_{x,y} = \frac{4\sigma \varepsilon_{x,y} T_0^3}{k} \quad , \quad (2.11b)$$

Στη Σχέση 2.11b το σ είναι η σταθερά Stephan-Boltzman και το ε είναι η εκπομπή (emissivity) της επιφάνειας. Οι Cape-Lehman έλυσαν τις Σχέσεις 2.6-2.11 θεωρώντας ότι η ενέργεια του παλμού ήταν ομοιόμορφη πάνω στις επιφάνειες και ότι απορροφήθηκε εξ' ολοκλήρου στο όριο $x=0$. Οι Cape και Lehman παρουσίασαν τα ληφθέντα αποτελέσματα με την αναλυτική λύση για διαφορετικά επίπεδα θερμικών απωλειών και για διαφορετικούς παλμούς σε μορφή βηματικής συνάρτησης και μιας τριγωνικής μεταβολής.



Σχήμα 2.11: Σχηματική αναπαράσταση του παλμού λέιζερ που προκύπτει κατά τη διάρκεια της μέτρησης (μπλε καμπύλη) και το καλύτερο fitting που προκύπτει με βάση το μοντέλο Cape-Lehman (κόκκινη καμπύλη).

Πιο συγκεκριμένα μετρήθηκε η θερμική διαχυτότητα (thermal diffusivity) και η heat capacity (θερμοχωρητικότητα), και στα δύο συστήματα υλικών, χρησιμοποιώντας το σύστημα Netzsch Laser Flash Apparatus LFA-457 system, από τη θερμοκρασία δωματίου μέχρι τους 550 °C (823 K), για το σύστημα Mg₂Si, και μέχρι τους 700 °C (973 K), για το σύστημα CoSi. Για αυτές τις μετρήσεις χρησιμοποιούνται λεπτά πυροσυσσωματωμένα δισκία (διαμέτρου 10 mm, πάχους ~2 mm), τα οποία επικαλύπτονται με γραφίτη. Η επικάλυψη με γραφίτη είναι αναγκαία έτσι ώστε να μεγιστοποιηθεί το ποσό της θερμικής ενέργειας που εκπέμπεται από την ακτινοβολούμενη επιφάνεια του δείγματος προς την πάνω επιφάνεια και να μεγιστοποιηθεί το παρατηρούμενο σήμα από τον υπέρυθρο ανιχνευτή [149].

Η θερμική αγωγιμότητα υπολογίστηκε από την πειραματική θερμική διαχυτότητα (D), από τα δεδομένα της ειδικής θερμοχωρητικότητας (C_p) καθώς και από τις μετρούμενες τιμές της πυκνότητας των πυροσυσσωματωμένων δισκίων (ρ), χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$\kappa = D \times \rho \times C_p \quad (2.12)$$

Η πυκνότητα του δείγματος (δισκίου) καθορίζεται χρησιμοποιώντας τις διαστάσεις του δείγματος και τη μάζα. Να σημειώσουμε ότι, οι τιμές C_p για το σύστημα Mg₂Si ελήφθησαν από τη βιβλιογραφία ενώ για το σύστημα CoSi ελήφθησαν από μετρήσεις που έγιναν με τον εξοπλισμό του παλμού λέιζερ (NETSZCH LFA457), και υπολογίζονται έμμεσα χρησιμοποιώντας ως υλικό αναφοράς, το Pyroceramic 9606. Υπολογιζόμενη αβεβαιότητα είναι $\pm 5\%$. Να σημειώσουμε πώς μέσα από το λογισμικό υπολογίζεται το C_p . Η αύξηση της θερμοκρασίας σε ένα δείγμα με εφαρμοζόμενη ροή θερμότητας υπολογίζεται με το C_p . Η εφαρμοζόμενη θερμότητα είναι το μέρος της ενέργειας του παλμού λέιζερ, η οποία απορροφάται από το δείγμα με ιδιαίτερη προσοχή/θεώρηση radial ή facial απώλειας θερμότητας.

Το λογισμικό παίρνει σε άπειρο χρόνο extrapolated, την απώλεια θερμότητας διορθωμένη τάση του σήματος του ανιχνευτή, η οποία διορθώθηκε από τους παράγοντες ενίσχυσης (amplification factors). Υπολογίζεται σύμφωνα με την πιο κάτω σχέση:

$$C_p^{Sample} = \frac{T_{\infty}^{Ref.}}{T_{\infty}^{Sample}} + \frac{Q^{Sample}}{Q^{Ref.}} + \frac{V^{Sample}}{V^{Ref.}} + \frac{\rho^{Ref.} + D^{Ref.}}{\rho^{Sample} + D^{Sample}} + \frac{d_{Orifice}^{2,Sample}}{d_{Orifice}^{2,Ref.}} + C_p^{Ref.}(T) \quad (2.13)$$

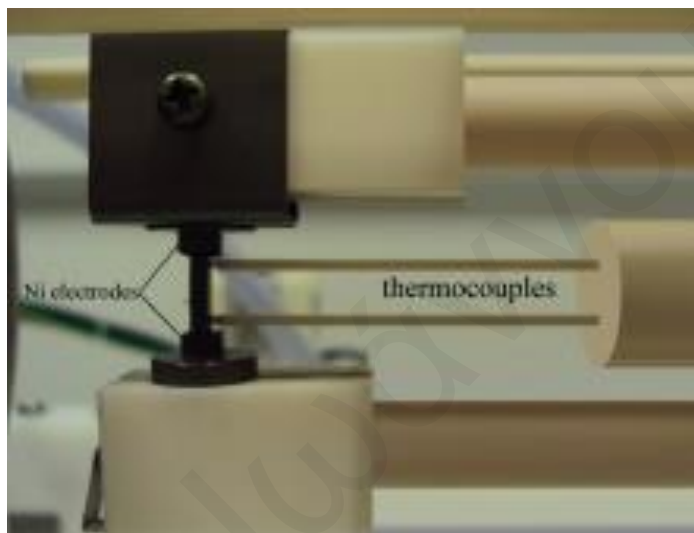
όπου $T_{\infty}^{Ref.}$: Για άπειρο χρόνο παρέκταση (extrapolated), η απώλεια θερμότητας διορθωμένη αύξηση της τάσης του σήματος του ανιχνευτή κατά την αναφορά. Αυτό είναι ευθέως ανάλογο προς την αύξηση της αδιαβατικής θερμοκρασίας.

- T_{∞}^{Sample} : Για άπειρο χρόνο παρέκταση (extrapolated), η απώλεια θερμότητας διορθωμένη αύξηση της τάσης του σήματος του ανιχνευτή κατά το δείγμα. Αυτό είναι ευθέως ανάλογο προς την αύξηση της αδιαβατικής θερμοκρασίας.
- Q^{Sample} : Ενέργεια για το δείγμα (Ολοκλήρωμα του παλμού λέιζερ)
- $Q^{Ref.}$: Ενέργεια για την αναφορά (Ολοκλήρωμα του παλμού λέιζερ)
- V^{Sample} : Δείγμα: Συντελεστής διεύρυνσης (Amplification factor).
- $V^{Ref.}$: Αναφορά: Συντελεστής διεύρυνσης (Amplification factor).
- D^{Sample} : Πάχος του δείγματος.
- $D^{Ref.}$: Πάχος της αναφοράς.
- $d_{Orifice}^{2,Ref.}$: Πάχος της τετραγωνικής διαμέτρου [Squared diameter] (περιοχή) του στομίου που χρησιμοποιείται για την αναφορά.
- $d_{Orifice}^{2,Sample}$: Πάχος της τετραγωνικής διαμέτρου [Squared diameter] (περιοχή) του στομίου που χρησιμοποιείται για το δείγμα.
- ρ^{Sample} : Πυκνότητα του δείγματος.
- $\rho^{Ref.}$: Πυκνότητα της αναφοράς.
- $C_p^{Ref.}$: Tabulated ειδική θερμότητα της αναφοράς.

Ηλεκτρική Αγωγιμότητα και Συντελεστής Seebeck

Οι Θ/Η μετρήσεις (S, σ) πραγματοποιούνται ταυτόχρονα χρησιμοποιώντας ένα εμπορικό σύστημα μέτρησης ZEM-3 συντελεστή Seebeck/ηλεκτρικής αντίστασης, το σύστημα ULVAC-RIKO. Τα δεδομένα καταγράφηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασίας που κυμαίνεται από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους 550 °C (823 K) για το σύστημα Mg₂Si και έως τους 700 °C (973 K) για το σύστημα CoSi. Αυτές οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε πυροσυσσωματωμένα δισκία (γυαλισμένα παραλληλεπίπεδα δείγματα) με διαστάσεις 3 X 3 X 9 mm. Το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα σε δύο ηλεκτρόδια Ni με δύο (probe) θερμοζεύγη (για διαφορά θερμοκρασίας και μετρήσεις τάσης) παρέχοντας ηλεκτρικές επαφές μέσω μηχανικής στήριξης στη μία πλευρά, βλέπε Σχήμα 2.12. Οι επιφάνειες του δείγματος προστατεύονται από τα ηλεκτρόδια και τα θερμοζεύγη χρησιμοποιώντας φύλλο γραφίτη. Οι μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας επιτυγχάνονται χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο πειραματικής διάταξης τεσσάρων επαφών. Μία θερμαντική αντίσταση στο κάτω ηλεκτρόδιο παρέχει διαφορές

θερμοκρασίας των 10, 20 και 30 °C για τον προσδιορισμό του συνετελεστή Seebeck μέσω ευθείας ελαχίστων τετραγώνων. Το δείγμα και οι επαφές των θερμοζευγών καλύπτονται από ένα μεταλλικό κάλυμμα, το οποίο διατηρεί σταθερή τη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της μέτρησης, και η βασική θερμοκρασία μετράται από ένα θερμοζεύγος που συνδέεται με το εξωτερικό του μεταλλικού καλύμματος. Ο θάλαμος του δείγματος κατά τη διάρκεια της μέτρησης, βρίσκεται υπό κενό σε περίπου 0.1 atm He. Υπολογιζόμενη αβεβαιότητα είναι $\pm 5\%$.



Σχήμα 2.12: Σχηματική αναπαράσταση του συστήματος μέτρησης ZEM-3 συνετελεστή Seebeck / ηλεκτρικής αντίστασης.

Μετρήσεις Φαινομένου Hall (Hall Effect)

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν βασιζόμενες στη Van der Pauw διαμόρφωση, σε θερμοκρασία δωματίου, χρησιμοποιώντας μαγνητικό πεδίο 2T και συνεχές ρεύμα (dc current) 20 mA, στο Σύστημα Μέτρησης Φυσικών Ιδιοτήτων (PPMS - Physical Property Measurement System). Οι μετρήσεις, ο έλεγχος της θερμοκρασίας και τα δεδομένα καταγράφονται σ' έναν υπολογιστή, ο οποίος ελέγχεται από ένα πρόγραμμα που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο CFO, χρησιμοποιώντας το λογισμικό Labview. Έτσι, με το συνδυασμό των μετρήσεων του φαινόμενο Hall με μετρήσεις αντίστασης, μέσω της μεθόδου Van der Pauw, μπορούν να προσδιοριστούν το πρόσημο, η πυκνότητα, και η ευκινησία των φορέων στα υπό μελέτη δείγματα. Οι σχέσεις που χρησιμοποιήθηκαν για υπολογισμό των πιο πάνω παραμέτρων φαίνονται πιο κάτω:

$$R_e = -\frac{1}{n_e \cdot e} \quad , \quad (2.14)$$

$$R_h = \frac{1}{n_h \cdot e} \quad , \quad (2.15)$$

οι οποίες ονομάζονται σταθερές Hall. Το R_e αναφέρεται στα ηλεκτρόνια, ενώ το R_h στις οπές. Με n συμβολίζεται η αριθμητική πυκνότητα των φορέων (n_e : ηλεκτρονίων, n_h : οπών). Βλέπουμε ότι ο συντελεστής Hall εξαρτάται μόνο από το πρόσημο της σταθεράς Hall καθώς και από την πυκνότητα των φορέων φορτίου. Να σημειώσουμε εδώ ότι για σώμα με δύο είδη φορέων η σταθερά Hall (R_H) θα ισούται με:

$$R_H = \frac{n_h \mu_h^2 - n_e \mu_e^2}{e(n_e \mu_e + n_h \mu_h)^2} \quad , \quad (2.16)$$

όπου μ_h : ευκινησία οπών, μ_e : ευκινησία ηλεκτρονίων, n_e : συγκέντρωση ηλεκτρονίων, n_h : συγκέντρωση οπών και e : φορτίο ηλεκτρονίου. Σύμφωνα με τη Σχέση 1.2, οι ευκινησίες των φορέων φορτίου δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\mu_e = \frac{\sigma}{n_e \cdot e} \quad , \quad (2.17)$$

$$\mu_h = \frac{\sigma}{n_h \cdot e} \quad , \quad (2.18)$$

όπου σ : η ηλεκτρική αγωγιμότητα του δείγματος.

Γενικά ισχύουν οι πιο κάτω σχέσεις:

$$V_H = \frac{R_H \cdot I_x \cdot B_z}{d} \quad , \quad (2.19)$$

$$R_H = \frac{1}{n \cdot e} = \frac{V_H \cdot d}{I_x \cdot B_z} \quad , \quad (2.20)$$

$$n = \frac{I_x \cdot B_z}{V_H \cdot d \cdot e} \quad , \quad (2.21)$$

όπου V_H : η τάση Hall, I_x : τα ηλεκτρόνια ή/και οι οπές μετακινούνται στη διεύθυνση-x, αποκρινόμενα σε ένα εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο και δημιουργούν ένα ρεύμα I_x , B_z : το μαγνητικό πεδίο στη θετική διεύθυνση του άξονα z, d: το πάχος του δείγματος και n: η συγκέντρωση των φορέων φορτίου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στο σύστημα Mg₂Si (ενότητα 3.3), οι συγκεντρώσεις φορέων επιλεγμένων δειγμάτων υπολογίστηκαν από μετρήσεις ανακλαστικότητας υπέρυθρου (βλέπε επόμενη παράγραφο).

Υπέρυθρη (IR) Ανακλαστικότητα

Η Τεχνική Υπέρυθρης Ανακλαστικότητας αφορά τη συλλογή των υπέρυθρων φασμάτων στην οποία φως IR οδηγείται στο δείγμα αφού πρώτα διαμορφωθεί μέσω ενός συμβολομέτρου. Το μετρούμενο σήμα είναι το συμβολογράφημα έχοντας περάσει μέσα από το δείγμα. Τα φάσματα ανακλαστικότητας χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των φορέων.

Πιο συγκεκριμένα, τα φάσματα υπέρυθρης ανακλαστικότητας καταγράφηκαν στην φασματική περιοχή των 100-700 cm⁻¹ (σε όλο το φάσμα), σε θερμοκρασία δωματίου, με ένα Bruker 113v FTIR φασματόμετρο με ανάλυση ~2 cm⁻¹. Ο συντελεστής ανάκλασης προσδιορίστηκε χρησιμοποιώντας ένα καθρέφτη χρυσού ως αναφορά. Τα φάσματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο Kramers-Kronig (KK). Ο αλγόριθμος KK έχει βελτιστοποιηθεί για αυξημένη ακρίβεια στο high-end και low-end φασματικών περιοχών.

Ο συντελεστής ανάκλασης $r(\omega)$ είναι μια σύνθετη συνάρτηση που ορίζεται ως εξής:

$$r(\omega) = \frac{E_{ref}}{E_{inc}} = \rho(\omega) \cdot e^{i\theta(\omega)} \quad , \quad (2.22)$$

όπου $\rho(\omega)$, $\theta(\omega)$ είναι το πλάτος και η φάση του συντελεστή ανάκλασης, αντίστοιχα. Τα πραγματικά και τα φανταστικά μέρη του σύνθετου δείκτη διάθλασης συνδέονται με το $r(\omega)$ και τη διηλεκτρική συνάρτηση, σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

$$r(\omega) = \frac{n(\omega) + i \cdot k(\omega) - 1}{n(\omega) + i \cdot k(\omega) + 1} \quad , \quad (2.23)$$

Η πειραματικά μετρούμενη ανακλαστικότητα $R(\omega)$ ορίζεται μέσω της πιο κάτω σχέσης:

$$\rho(\omega) \cdot \cos(\theta) + i \cdot \rho(\omega) \cdot \sin(\theta) = r(\omega) = \frac{n(\omega) + i \cdot k(\omega) - 1}{n(\omega) + i \cdot k(\omega) + 1} \quad , \quad (2.24)$$

Συγκρίνοντας τα πραγματικά και φανταστικά μέρη της Σχέσης 2.24, παίρνουμε τελικά:

$$n(\omega) = \frac{1 - R(\omega)}{1 + R(\omega) - 2 \cdot \cos(\vartheta) \sqrt{R(\omega)}} \quad , \quad (2.25)$$

$$k(\omega) = \frac{2 \cdot \sin(\vartheta) \sqrt{R(\omega)}}{1 + R(\omega) - 2 \cdot \cos(\vartheta) \sqrt{R(\omega)}}$$

Γίνεται φανερό ότι η εκτίμηση των οπτικών σταθερών n και k του υπό μελέτη υλικού απαιτεί εκτίμηση της φάσης $\theta(\omega)$ του ανακλώμενου κύματος, εκτός από τη γνώση της διασποράς της ανακλαστικότητας $R(\omega)$. Εκτίμηση της φάσης $\theta(\omega)$ επιτυγχάνεται μετά την εφαρμογή των σχέσεων Kramers-Kronig. Οι σχέσεις Kramers-Kronig είναι αμφίδρομες μαθηματικές σχέσεις, συνδέοντας τα πραγματικά και φανταστικά μέρη της κάθε σύνθετης συνάρτησης που είναι αναλυτική στο άνω ημιεπίπεδο. Οι σχέσεις αυτές συχνά χρησιμοποιούνται για να υπολογιστεί το πραγματικό μέρος από το φανταστικό μέρος (ή αντίστροφα) των συναρτήσεων σε φυσικά συστήματα. Το γενικό συμπέρασμα αυτών των σχέσεων περιλαμβάνει τα φανταστικά και πραγματικά μέρη μιας σύνθετης συνάρτησης $f(\omega)$, για την οποία:

$$\text{Re}[f(\omega)] = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\xi \cdot \text{Im}[f(\xi)]}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad , \quad (2.26)$$

$$\text{Im}[f(\omega)] = \frac{2 \cdot \omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\xi \cdot \text{Im}[f(\xi)]}{\xi^2 - \omega^2} d\xi$$

όπου με P συμβολίζουμε την κύρια τιμή του ολοκληρώματος για $s = 0$. Στην προκειμένη περίπτωση:

$$f(\omega) = \ln[r(\omega)] = \ln[\sqrt{R(\omega)}] + i \cdot \vartheta(\omega) \quad , \quad (2.27)$$

Έτσι, τελικά έχουμε:

$$\vartheta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln[R(\xi)]}{\xi^2 - \omega^2} d\xi \quad , \quad (2.28)$$

$$\vartheta(\omega) = -\frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} \ln \left| \frac{\xi + \omega}{\xi - \omega} \right| \frac{d[\ln R(\xi)]}{d\xi} d\xi$$

Το κύριο αποτέλεσμα της ανάλυσης είναι η εκτίμηση της φάσης $\vartheta(\omega)$, η οποία σε σχέση με τα αποτελέσματα στην εκτίμηση των παραμέτρων $\text{Re}[\varepsilon(\omega)]$, $\text{Im}(\varepsilon)$, $\text{Im}(-1/\varepsilon)$, $n(\omega)$, και $k(\omega)$ με έναν τρόπο που δεν εξαρτάται από το μοντέλο που υιοθετήθηκε για την ανάλυση.

Ιδιαίτερη προσοχή θα πρέπει να δίνεται κατά την εφαρμογή της ανάλυσης Kramers-Kronig στην πειραματικά μετρούμενη ανακλαστικότητα $R(\omega)$. Ο κύριος λόγος είναι ότι η ανάλυση Kramers-Kronig απαιτεί ότι το κατώτερο όριο της συχνότητας θα πρέπει να είναι μηδέν, ενώ το ανώτατο όριο να είναι άπειρο. Πρακτικά, αυτή δεν είναι η περίπτωση για

πειραματικές μετρήσεις, όπου το κατώτερο όριο δεν είναι μηδέν και το ανώτερο όριο είναι πεπερασμένο. Ας υποθέσουμε ότι η ελάχιστη και η μέγιστη συχνότητα δηλώνονται ως ω_1 και ω_2 , αντίστοιχα. Στην περίπτωση αυτή, για τα διαστήματα συχνότητας $(0, \omega_1)$ και (ω_2, ∞) η φάση $\theta(\omega)$, θα πρέπει επίσης να υπολογίζεται από extrapolating της φάσης που ελήφθη στο διάστημα συχνότητας (ω_1, ω_2) . Το όριο της φάσης $\theta(\omega)$ θα πρέπει να είναι μηδέν και στις δύο άκρες. Εάν δεν είναι αυτή η περίπτωση, θα πρέπει να εφαρμοστεί μια ειδική διόρθωση.

Στο σύστημα Mg_2Si με πρόσμιξη Sb (ενότητα 3.3), η συγκέντρωση φορέων και η ομοιογένεια του δείγματος υπολογίστηκαν από τα conventional (συμβατικές) μετρήσεις ανακλαστικότητας IR και μ -IR. Τα φάσματα υπερέυθρου καταγράφηκαν σε σχεδόν κανονική συχνότητα σε θερμοκρασία δωματίου, με ένα φασματόμετρο Bruker 113V FTIR στους 100-2000 cm^{-1} (για συμβατικές μετρήσεις IR) και με ένα φασματόμετρο Perkin-Elmer εξοπλισμένο με μικροσκόπιο i-σειρών Perkin-Elmer FTIR, στους 500-4000 cm^{-1} φασματική περιοχή (για μ -IR). Στις περιπτώσεις ελέγχου ομοιογένειας, τα φάσματα καταγράφηκαν σε πολλαπλά σημεία για κάθε δείγμα, με μία ίριδα διαμέτρου 100 μm .

Στο σύστημα Mg_2Si με πρόσμιξη Bi (ενότητα 3.3), η συγκέντρωση φορέων για κάθε επίπεδο πρόσμιξης υπολογίστηκε εφαρμόζοντας μετρήσεις φασματοσκοπίας υπερέυθρου μετασχηματισμού Fourier (FTIR), στο σχηματισμό ανακλαστικότητας, σε συνδυασμό με τεχνικές ελαχιστοποίησης στη προσαρμογή πειραματικών δεδομένων. Για κάθε δείγμα, ένας αριθμός από FTIR φάσματα καταγράφηκαν σε πολύ καλά γυαλισμένες επιφάνειες, με ίριδα διαμέτρου 100 μm . Όλες οι μετρήσεις έγιναν σε θερμοκρασία δωματίου, με near normal incidence light in mid στο εύρος μέσο-υπέυθρο (700 - 4000 cm^{-1}) χρησιμοποιώντας το FTIR μικροσκόπιο Perkin Elmer, i-σειρά συνδεδεμένο με ένα FTIR φασματόμετρο, Spectrum 1000. Και εδώ, οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε optically flat οπτικά επίπεδα/ «ισόπεδα», γυαλισμένα πυροσυσσωματωμένα δισκία.

Το κύριο χαρακτηριστικό των φασμάτων IR είναι ότι επικρατούνται/κυριαρχούνται από μια δομή-less plasmon, χωρίς σαφή ένδειξη για reststrahlen τρόπους. IR ανακλαστικότητα, $R(\omega)$, εκφράζεται μέσω της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon(\omega)$ ως [150]:

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\epsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\epsilon(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (2.29)$$

Για την ανάλυση των φασμάτων υποθέτουμε το μοντέλο Drude για πλασμνόνιο, το οποίο δίνεται από την Σχέση. 2.30:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\varepsilon_{\infty} \omega_p^2}{\omega^2 + i \cdot \gamma_p \omega}, \quad (2.30)$$

όπου είναι ε_{∞} η υψηλής συχνότητα διηλεκτρική συνάρτηση, ω_p και γ_p είναι η συχνότητα πλάσμονιου και η σταθερά απόσβεσης, αντίστοιχα. Η συχνότητα πλάσμονιου (ω_p) δίνεται από την Σχέση 2.31:

$$\omega_{PL}^2 = \frac{n \cdot e^2}{m^* \varepsilon_0 \varepsilon_{\infty}}, \quad (2.31)$$

όπου ε_0 είναι η διηλεκτρική συνάρτηση του κενού, m^* η ενεργός μάζα φορέα και n η συγκέντρωση ελευθέρων φορέων. Για το Mg_2Si , η m^* θεωρείται ίση με $0.53 m_0$ ($m^* = 0.53 m_0$) [98,108] όπου m_0 είναι η μάζα του ελεύθερου ηλεκτρονίου. Η συχνότητα πλάσμονιου, στο σύστημα Mg_2Si με πρόσμιξη Sb βρέθηκε να αυξάνεται με το περιεχόμενο του Sb, υποδεικνύοντας αύξηση στη συγκέντρωση ελευθέρων φορέων.

Οι conventional (συμβατικές) μετρήσεις IR ανακλαστικότητας συνήθως διεξάγονται με μία ίριδα με διάμετρο $\sim 2\text{-}4$ mm. Στη $\mu\text{-IR}$, η ίριδα μειώνεται στα 100 μm , η οποία επιτρέπει τη χαρτογράφηση του δείγματος για τοπικές ανομοιογένειες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ Θ/Η ΠΥΡΙΤΙΔΙΩΝ (Mg_2Si , $CoSi$)

Σε αυτό το κεφάλαιο γίνεται λόγος (α) για την ανάπτυξη ναοκρυσταλλικού Mg_2Si μέσω της διαδικασίας παρατεταμένης υγρής μηχανικής άλεσης, χρησιμοποιώντας n-εξάνιο ως μέσο ελέγχου, (β) για τη σύνθεση στερεάς κατάστασης Mg_2Si μέσω μικρής διάρκειας μηχανική άλεση και χαμηλής θερμοκρασίας ανόπτησης, (γ) για τη παρασκευή Mg_2Si με πρόσμιξη Sb- και Bi- προκειμένου να βελτιωθούν οι Θ/Η ιδιότητές τους, κυρίως μέσω της εισαγωγής των δοτών που προκαλούν αύξηση του συντελεστή Θ/Η ισχύος και τέλος (δ) για τη σύνθεση $CoSi$.

3.1 Ανάπτυξη ναοκρυσταλλικού Mg_2Si μέσω της διαδικασίας της μηχανικής άλεσης

Στόχος της δουλειάς αυτής είναι η ανάπτυξη ναοκρυσταλλικού Mg_2Si μέσω της διαδικασίας παρατεταμένης υγρής μηχανικής άλεσης, χρησιμοποιώντας n-εξάνιο ως μέσο ελέγχου. Παράμετροι μηχανικής άλεσης, με έμφαση στο χρόνο άλεσης και στο μέγεθος των μπαλών, μελετήθηκαν προκειμένου να κατανοήσουμε τη διαδικασία και να διερευνήσουμε την επίδρασή της στα δομικά χαρακτηριστικά του υλικού. Η εξέλιξη του μεγέθους των κρυσταλλιτών κατά τη διάρκεια της μηχανικής άλεσης παρακολουθήθηκε με μετρήσεις Περίθλασης Ακτίνων-X κόνεως (PXRD) καθώς και με μελέτες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM). Το μέγεθος των κρυσταλλιτών υπολογίστηκε τόσο με το TEM όσο και με βάση την εξίσωση Scherrer, αναλύοντας τις διευρυμένες κορυφές PXPD και φαίνεται να μειώνεται με το χρόνο μηχανικής άλεσης. Μελετήθηκαν επίσης οι κατανομές μεγέθους των κρυσταλλιτών με βάση την ανάλυση των σκοτεινών εικόνων πεδίου.

3.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα εμπορικά διαθέσιμα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία είναι: α) σκόνη Mg_2Si και β) ξηρό n-εξάνιο. Όλοι οι χειρισμοί διεξήχθησαν σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (Mbraun), υπό Ar.

Η διαδικασία της υγρής μηχανικής άλεσης διεξήχθη σύμφωνα με ότι περιγράφεται στην ενότητα 2.2.2. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη δουλειά παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.1.

Η διαδικασία διεκόπη αρκετές φορές και μικρή ποσότητα σκόνης αφαιρείτο προς εξέταση. Οι σκόνες που λαμβάνονταν, αφέθηκαν να στεγνώσουν υπό κενό για αρκετές ώρες πριν την έκθεση τους στον αέρα. Αξίζει να σημειωθεί ότι χρησιμοποιήθηκαν δύο τύποι μπαλών στη διαδικασία της μηχανικής άλεσης: (α) μεγάλες μπάλες, με διάμετρο 10 mm και (β) μικρές μπάλες, με διάμετρο 1.6 mm. Οι συνθήκες της μηχανικής άλεσης για όλα τα δείγματα συνοψίζονται στον Πίνακα 3.2.

Πίνακα 3.1: Παράμετροι μηχανικής άλεσης.

Είδος Παραμέτρων	Εφαρμοζόμενη / Υλοποιήσιμη Παράμετρος
<i>Είδος Μπαλών & Δοχείου Μηχανικής Άλεσης</i>	Καρβίδιο του Βολφραμίου (WC)
<i>Διάμετρος / Μέγεθος Μπαλών</i>	1.6 mm και 10 mm
<i>Ταχύτητα Μηχανικής Άλεσης</i>	300 rpm
<i>Διάρκεια Μηχανικής Άλεσης</i>	μέχρι και 80 ώρες
<i>Ball-to-material ratio</i> (λόγος της μάζας μπαλών προς τη μάζα του υλικού)	40:1
<i>Fluid-to-powder mass ratio</i> (λόγος της μάζας του υγρού προς τη μάζα του υλικού)	4:1

Πίνακας 3.2: Κωδικοί δειγμάτων (αντιστοιχούν στη μηχανική άλεση χρησιμοποιώντας μεγάλες και μικρές μπάλες, αντίστοιχα, δηλαδή 40&15hrs σημαίνει 40hrs μηχανική άλεση με μεγάλες μπάλες και επιπλέον 15hrs με μικρές μπάλες), ο συνολικός χρόνος μηχανικής άλεσης και το είδος των μετρήσεων για κάθε δείγμα .

Κωδικός Δείγματος	Συνολικός χρόνος μηχανικής άλεσης (hrs)	Μετρήσεις			
		XRD	SEM	TEM	IR
0hrs	0	x	x	x	x
5hrs	5	x	x	x	
10hrs	10	x	x		
15hrs	15	x	x		
20hrs	20	x	x		
40hrs	40	x	x	x	x
40&5hrs	45	x	x		
40&15hrs	55	x	x	x	
60hrs	60	x	x		
40&25hrs	65	x	x		
70hrs	70	x	x	x	
80hrs	80	x	x		
70&10hrs	80	x	x	x	x
40&40hrs	80	x	x	x	
40&50hrs	90	x	x		

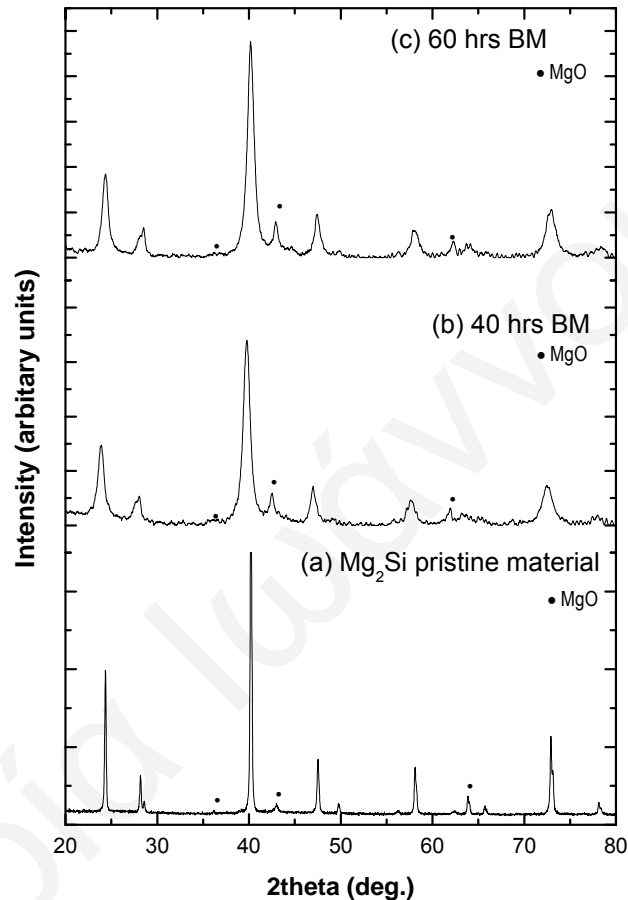
Ακολούθως, όλα τα δείγματα εξετάστηκαν με περίθλαση ακτίνων-Χ κόνεως για τον εντοπισμό των φάσεων που σχηματίζονται στα υλικά και την εκτίμηση του μεγέθους των σχηματιζόμενων ναοκρυσταλλιτών, σύμφωνα με τη μεθοδολογία που περιγράφηκε στην ενότητα 2.3.1. Έπειτα, διεξήχθησαν παρατηρήσεις από την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM) σε επιλεγμένα δείγματα (βλέπε Πίνακα 3.2), σύμφωνα με την ενότητα 2.3.1. Δείγματα κατάλληλα για TEM παρατήρηση ελήφθησαν από υλικό που υπέστη μηχανική άλεση και έπειτα κολλήθηκε σε πλέγματα χαλκού. Τέλος, φάσματα υπέρυθρης ανακλαστικότητας του αρχικού υλικού (0 hr), των 40hrs και 70&10 hr δείγματα που υπέστησαν μηχανική άλεση καταγράφηκαν στην φασματική περιοχή των 100-700 cm^{-1} , σε θερμοκρασία δωματίου, με ένα Bruker 113v FTIR φασματόμετρο με ανάλυση $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε δισκία ψυχρής συσσωμάτωσης.

3.1.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Περίθλαση ακτίνων-Χ κόνεως

Ο προσδιορισμός των φάσεων των υλικών διεξήχθη χρησιμοποιώντας PXRD. Διάφορα ακτινογραφήματα συλλέχθηκαν για δείγματα που αντιστοιχούν σε διαφορετικούς χρόνους μηχανικής άλεσης. Όλα τα ακτινογραφήματα έχουν δείξει ότι το Mg_2Si είναι η κύρια φάση. Στο Σχήμα 3.1, παρουσιάζονται τα ακτινογραφήματα επιλεγμένων δειγμάτων που υπέστησαν μηχανική άλεση σε σύγκριση με το αρχικό υλικό, που δεν υπέστη μηχανική άλεση. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται είναι μετά το smoothing και την αφαίρεση του υποβάθρου. Εκτός από την παρουσία των κορυφών του Mg_2Si , χαρακτηριστικές κορυφές της φάσης MgO (με ισχυρότερη/εντονότερη στις $\sim 43^\circ$) παρατηρούνται σαφώς στα υλικά που υπέστησαν μηχανική άλεση, βλέπε κύκλους στο Σχήμα 3.1. Πρέπει να επισημάνουμε ότι παρουσιάζεται μικρό ποσοστό MgO και Si στο αρχικό υλικό, πιθανόν λόγω της οξειδωσης του Mg_2Si . Η αυξημένη ένταση των κορυφών του MgO με το χρόνο μηχανικής άλεσης δείχνει αύξηση της συγκέντρωσης του MgO . Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο n-hexane αλλά και στο ότι κάποια από τα βήματα των διαφόρων διαδικασιών, αναπόφευκτα πραγματοποιήθηκαν εκτός του glove box, λόγω διαφόρων τεχνικών δυσκολιών, με αποτέλεσμα την έκθεση των δειγμάτων για κάποιο χρονικό διάστημα στον αέρα. Π.χ. οι σκόνες που υπέστησαν παρατεταμένη υγρή μηχανική άλεση, αφέθηκαν να στεγνώσουν εντός του glove box, αλλά μικρές ποσότητες που θα χρησιμοποιούνταν για τις μετρήσεις PXRD αφέθηκαν να στεγνώσουν καλά στον απαγωγό,

καλυμμένες πάντοτε με παραφίλμ, πριν την έκθεση τους στον αέρα για τις μετρήσεις PXRD. Τόσο κατά την προετοιμασία όσο και κατά τη μεταφορά των δειγμάτων για τις μετρήσεις PXRD, ήταν αναπόφευκτη η έκθεση των δειγμάτων στον αέρα. Σύμφωνα, με τους πιο πάνω τρόπους αποδίδεται και η ύπαρξη MgO στα δείγματά μας.



Σχήμα 3.1: Ακτινογραφήματα περιθλάσης ακτίνων-X κόνεως του Mg₂Si (a) αρχικού υλικού, (b, c) μετά τη διαδικασία μηχανικής άλεσης για 40hrs και 60hrs.

Επιπλέον, οι κορυφές των υλικών που υπέστησαν μηχανική άλεση έχουν διευρυνθεί σημαντικά σε σύγκριση με εκείνη του αρχικού υλικού. Η διεύρυνση αυτή οφείλεται στη μείωση του κρυσταλλικού μεγέθους καθώς επίσης και στη παραμόρφωση πλέγματος, που προκλήθηκαν από τη διαδικασία της μηχανικής άλεσης [147]. Για την περαιτέρω ανάλυση μπορεί να θεωρηθεί ότι η διεύρυνση της κορυφής οφείλεται αποκλειστικά στη μείωση του κρυσταλλικού μεγέθους ενώ η παραμόρφωση πλέγματος θεωρείται αμελητέα. Η προσέγγιση αυτή εμφανίζεται συχνά σε διάφορες αναφορές ακόμη και σε περιπτώσεις μηχανικής άλεσης που η παραμόρφωση είναι δεδομένη [151]. Για την ανάλυση PXRD προηγήθηκε διόρθωση

του background-BG καθώς επίσης και της κορυφής Ka_2 όλων των ακτινογραφημάτων, με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού (Rigaku-Standard Data Processing-Peak Search). Στη συνέχεια μέσω του λογισμικού Peak Fit 4 (PF4) έγινε η ανάλυση σε κάθε ακτινογράφημα με προσαρμογή (fit) της υψηλότερης κορυφής του Mg_2Si (220) με τη συνάρτηση Voigt Gauss/Lorentzian υπολογίζοντας έτσι στοιχεία τα οποία ήταν απαραίτητα για τον υπολογισμό του μεγέθους των κρυσταλλιτών σκόνης του Mg_2Si με τη μέθοδο Scherrer [148], όπως το εύρος στο μέσο της έντασης (Full Width Half Maximum-FWHM), τη γωνία 2θ , καθώς και το area peak (εμβαδόν) για τον καθορισμό του integral breadth [152] των διευρυμένων κορυφών από την επίδραση του κρυσταλλικού μεγέθους και του strain.

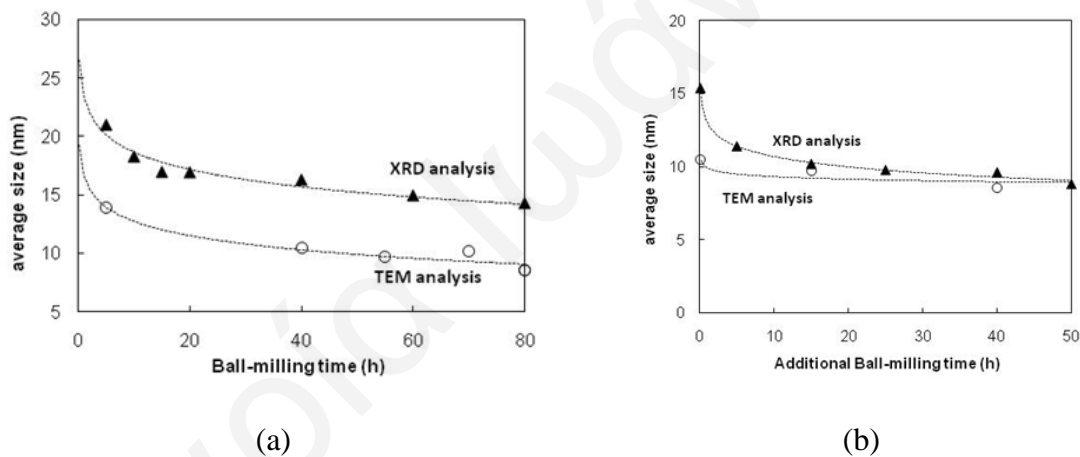
Η ανάλυση PXRD βασισμένη σε μία κορυφή (single peak analysis) εφαρμόζεται και δίδει το μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών από τη γνωστή εξίσωση Scherrer [147]:

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\delta(2\theta) \cdot \cos \theta} \quad , \quad (3.1)$$

όπου L είναι το μέγεθος των κρυσταλλιτών, λ είναι το μήκος κύματος ακτίνας-X της Cu Ka_1 ακτινοβολίας, K είναι η σταθερά Scherrer (συχνά θεωρείται ως $K=1$), θ είναι η θέση της κορυφής και $\delta(2\theta)$ είναι το ολοκληρωμένο εύρος (integral breadth) της περιθλώμενης. Το $\delta(2\theta)$ διορθώνεται εφόσον υπάρχει συνεισφορά από διάφορους άλλους μηχανισμούς (μη-παράλληλη προσπίπτουσα δέσμη, μη-μονοχρωματικότητα). Η διόρθωση γίνεται χρησιμοποιώντας το αρχικό εμπορικό υλικό ως αναφορά με βάση την εξίσωση: $\delta(2\theta) = \delta(2\theta)_{\text{δείγματος}} - \delta(2\theta)_{\text{αναφοράς}}$, όπου $\delta(2\theta)_{\text{δείγματος}}$ και $\delta(2\theta)_{\text{αναφοράς}}$ είναι το integral breadth της (220) ανάκλασης για το δείγμα που υπέστη μηχανική άλεση και του αρχικού εμπορικού δείγματος, αντίστοιχα. Η διεύρυνση της κορυφής δεν οφείλεται μόνο στο μικρό μέγεθος των κρυσταλλιτών σκόνης αλλά και σε μη μονοχρωματική, παράλληλη δέσμη ακτίνων-X, στο εύρος της σχισμής, στη κακή εστίαση, σε κρυσταλλικές ατέλειες και τάσεις οπότε, το πραγματικό μέγεθος των κρυσταλλιτών σκόνης είναι μεγαλύτερο από το προβλεπόμενο της μεθόδου Scherrer λόγω της επιπλέον διεύρυνσης που δίνουν οι προαναφερθέντες παράγοντες [153]. Με βάση αυτή την εξίσωση μόνο το μέγεθος των κρυσταλλιτών θεωρείται ότι επηρεάζει την διεύρυνση της κορυφής και αυτή είναι η κοινή παραδοχή για την εκτίμηση του μεγέθους των κρυσταλλιτών στα υλικά που υπέστησαν μηχανική άλεση [151].

Προτού προχωρήσουμε, να σημειώσουμε ότι υπάρχουν παραδοχές για την εφαρμογή της σχέσης Scherrer, οι οποίες είναι: 1) θεωρούμε ότι έχουμε σφαιρικούς κρυστάλλους, 2) ομοιόμορφη κατανομή. Εκτός από τις παραδοχές υπάρχει και περιορισμός στη μέθοδο αυτή, όπου η εξίσωση Scherrer ισχύει μόνο για νανοσωματίδια και δεν εφαρμόζεται σε νανοκρυσταλλίτες μεγαλύτερους από 0.1-0.2μm.

Η εξίσωση Scherrer έχει εφαρμοστεί στην (220) ανάκλαση του Mg_2Si και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 3.2. Οι υπολογισμοί δείχνουν ξεκάθαρα ότι κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της μηχανικής άλεσης, παρατηρείται σημαντική μείωση του κρυσταλλικού μεγέθους. Σύμφωνα με τις εκτιμήσεις, το μέγεθος του κρυσταλλίτη μειώνεται κάτω από ~15 nm για το υλικό που υπέστη μηχανική άλεση με μεγάλες μπάλες (Σχήμα 3.2a) και κάτω από ~9 nm, για το υλικό που υπέστη επιπρόσθετη μηχανική άλεση με μικρές μπάλες (Σχήμα 3.2b).



Σχήμα 3.2: Κρυσταλλικό μέγεθος συναρτήσει του χρόνου μηχανικής άλεσης, όπως αυτό υπολογίστηκε με βάση τις PXRD και TEM μελέτες. Μηχανική άλεση των 40 hrs διεξήχθη με τη χρήση (a) μεγάλων μπαλών και (b) μικρών μπαλών για επιπλέον χρόνο.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης και Υψηλής Ανάλυσης Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης (TEM - HREM)

Παρατηρήσεις TEM διεξήχθησαν για τη λεπτομερή μελέτη των νανοκρυσταλλιτών και κατανομή του μεγέθους τους με βάση τις εικόνες περίθλασης ηλεκτρονίων (Electron Diffraction-ED) αλλά και σκοτεινού πεδίου (Dark Field-DF). Τα ED πρότυπα για το αρχικό υλικό και για τα υλικά που υπέστησαν μηχανική άλεση επιβεβαίωσαν την ύπαρξη Mg_2Si ως

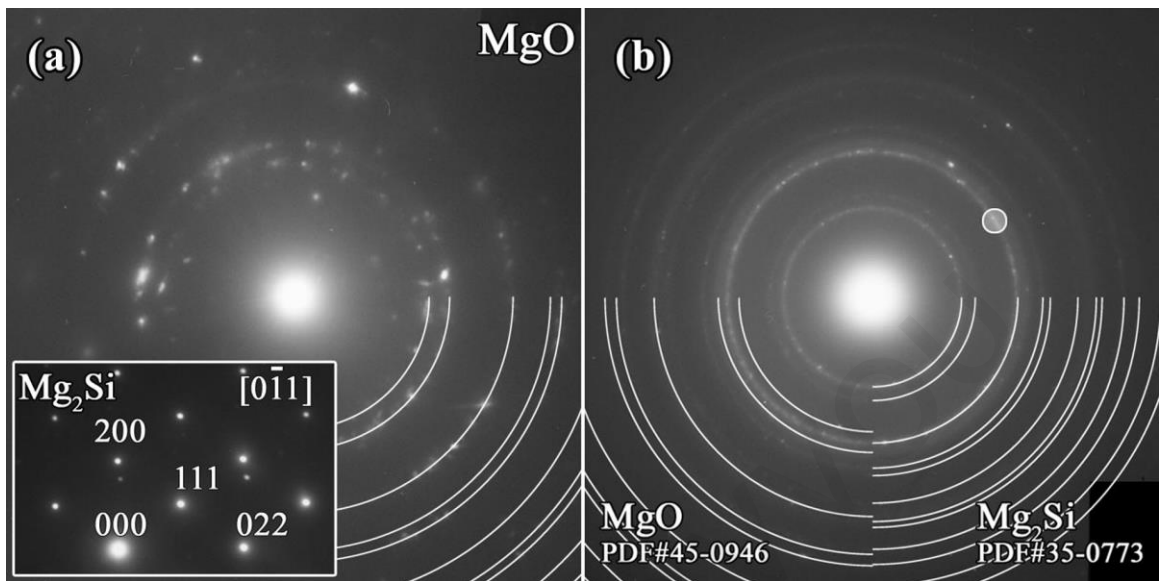
κύρια φάση. Στο αρχικό υλικό, υπάρχει μεγάλος αριθμός από μεγάλους κρυστάλλους, καταλήγοντας σε δύο τύπους προτύπων περιθλάσης. Ο πρώτος τύπος εμφανίζει τους χαρακτηριστικούς δακτυλίους διακριτών κηλίδων για πολυκρυσταλλικό υλικό και ο δεύτερος τύπος εμφανίζει κηλίδες του απλού κρυσταλλικού υλικού (ένθετο στο Σχήμα 3.3a). Η εκτίμηση των d-αποστάσεων των προτύπων του δακτυλίου επιβεβαίωσε ότι η κύρια φάση έχει δομή FCC παρουσιάζοντας χαρακτηριστικές κατασβέσεις της δομής τύπου NaCl και η παράμετρος πλέγματος $a=0.635$ nm είναι σε πολύ καλή συμφωνία με εκείνη του Mg_2Si (PDF#35-0773). Εικόνες DF, Σχήμα 3.4, δείχνουν την ύπαρξη κρυσταλλιτών σίγουρα μεγαλύτερου από 1 μm .

Ωστόσο, σε όλες τις περιπτώσεις τα ED πρότυπα δείχνουν την παρουσία μιας δεύτερης, πολυκρυσταλλικής φάσης μικρότερης συγκέντρωσης. Στο αρχικό υλικό είναι δυνατόν να έχουμε εικόνες ED μόνο από αυτή τη φάση (Σχήμα 3.3a) και οι υπολογιζόμενες d-αποστάσεις δείχνουν ότι η φάση αυτή είναι η κυβική MgO με σταθερά πλέγματος ενός $a=0.421$ nm (PDF#45-0946). Τα επισημασμένα τόξα στην Εικόνα 3.3a αντιπροσωπεύουν τις θέσεις των υπολογιζόμενων δακτυλίων για αυτή τη φάση.

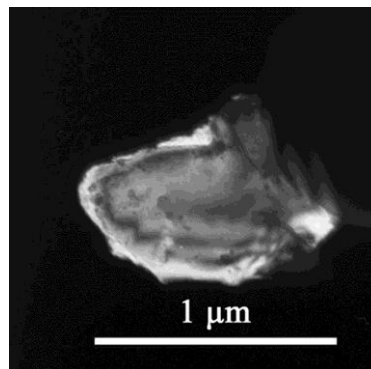
Στο Σχήμα 3.3b φαίνεται ένα τυπικό ED πρότυπο για όλα τα υλικά που υπέστησαν μηχανική άλεση. Η παρουσία των δακτυλίων των πολύ λεπτών διακριτών κηλίδων, επαληθεύει τον πολυκρυσταλλικό χαρακτήρα του υλικού. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι d-αποστάσεις που προσδιορίστηκαν δείχνουν τη συνύπαρξη και των δύο φάσεων, Mg_2Si και MgO. Δεν υπάρχει καμία ένδειξη για την ανάπτυξη άλλων φάσεων. Επιπλέον, η διάχυτη ένταση των δακτυλίων επικαλύπτει τους δακτυλίους από κηλίδες που δείχνουν την ύπαρξη νανοκρυσταλλιτών στη σκόνη, και το τελευταίο επιβεβαιώθηκε επίσης από τις DF εικόνες που ακολουθούν.

Στα Σχήματα 3.5a, b, c και d, φαίνονται τυπικές εικόνες DF από 40, 70, 70&10 και 40&40 hours σε υλικά που υπέστησαν μηχανική άλεση αντίστοιχα, χρησιμοποιώντας τη 220 ισχυρή ανάκλαση του Mg_2Si . Ο κενός φωτεινός κύκλος στο Σχήμα 3.3b δείχνει μια ενδεικτική θέση του στόχου του διαφράγματος που χρησιμοποιείται προκειμένου να ληφθούν οι εικόνες DF. Από τα ED πρότυπα είναι ξεκάθαρο ότι η 220 ισχυρή ανάκλαση του Mg_2Si είναι πολύ κοντά στη 200 ισχυρή ανάκλαση του MgO. Ως εκ τούτου, είναι αδύνατο να ληφθούν φωτογραφίες των κρυσταλλιτών, της μίας μόνο φάσης. Τα μεγέθη των νανοκρυστάλλων μετρήθηκαν και για τις δύο περιπτώσεις, με τη χρήση μεγάλων και μικρών μπαλών κατά τη

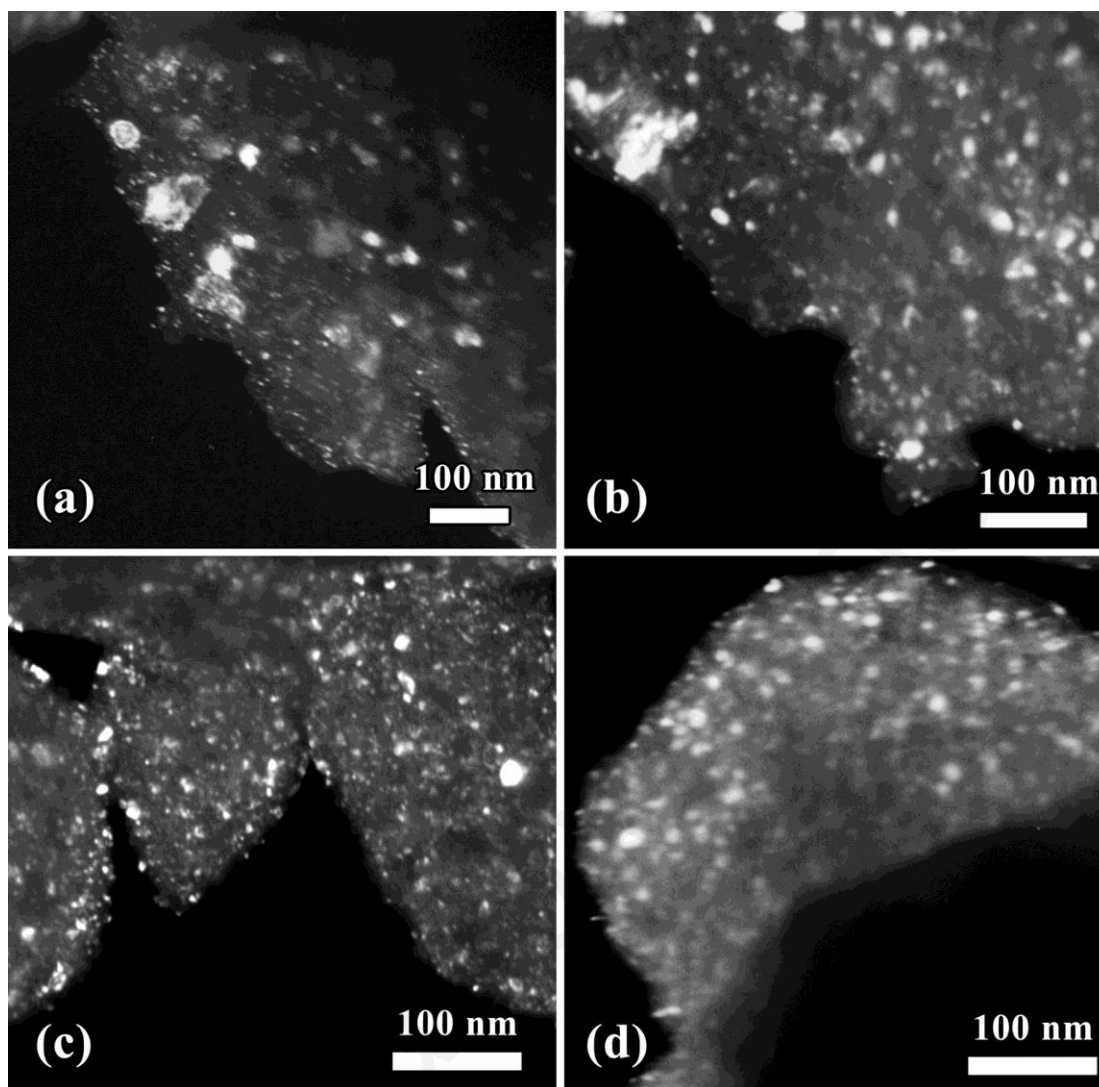
διάρκεια της διαδικασίας. Τυπικά, περίπου 2000 κρυσταλλίτες μετρήθηκαν για κάθε δείγμα. Για επιμήκη κρυσταλλίτες μετρήθηκε η μεγαλύτερη διάσταση/μέγεθος.



Σχήμα 3.3: a) Εικόνα περίθλασης από μια περιοχή του αρχικού υλικού με πολυκρυσταλλικό MgO. Το ένθετο δείχνει ED πρότυπο από ένα μεγάλο κρυσταλλίτη του Mg₂Si. b) Χαρακτηριστικό ED πρότυπο του πολυκρυσταλλικού υλικού για όλα τα υλικά που υπέστησαν μηχανική άλεση. Τα τόξα δείχνουν τις θέσεις των ακτίνων που περιθλούνται σύμφωνα με τα PDF αρχεία για το Mg₂Si και MgO. Ο κενός φωτεινός κύκλος δείχνει την θέση του στόχου διαφράγματος που χρησιμοποιείται προκειμένου να πάρει τις εικόνες σκοτεινού πεδίου.



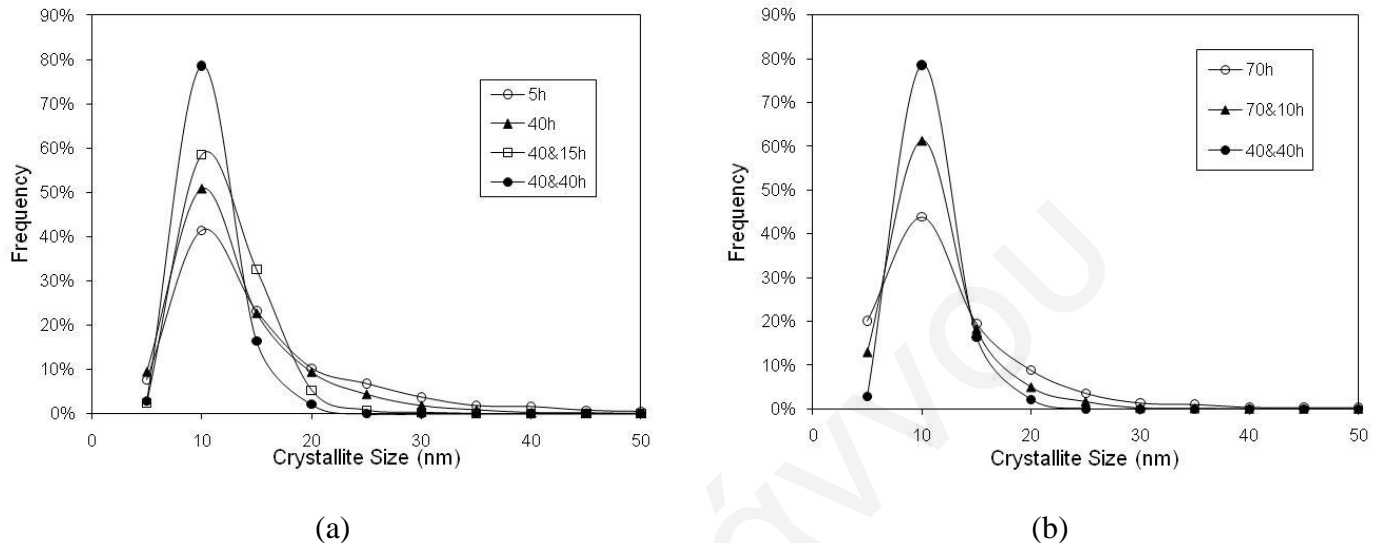
Σχήμα 3.4: Εικόνα σκοτεινού πεδίου από το αρχικό υλικό δείχνει ένα απλό κρύσταλλο μεγαλύτερο από 1 μm.



Σχήμα 3.5: Εικόνες σκοτεινού πεδίου από υλικά που έχουν υποστεί μηχανική άλεση για 40 (a), 70 (b), 70&10 (c) and 40&40 hours (d).

Το Σχήμα 3.6 παρουσιάζει την κατανομή των μετρούμενων μεγεθών, όπου και εδώ χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα επεξεργασίας εικόνας Image J, ενώ το υπολογιζόμενο μέσο μέγεθος κρυσταλλιτών συναρτήσει του χρόνου μηχανικής άλεσης φαίνεται στο Σχήμα 3.2. Η διακύμανση του μεγέθους των κρυσταλλιτών (0-200nm) κατηγοριοποιήθηκε σε 40 κατηγορίες (0-5 nm, 5-10 nm, 10-15 nm, κλπ). Κάθε σημείο στις γραφικές παραστάσεις, στο Σχήμα 3.6, αντιστοιχεί σε μία σειρά και βρίσκεται στην μέγιστη τιμή (π.χ. οι κρυσταλλίτες που είναι μεταξύ 0-5 nm αντιστοιχούν στο σημείο επί 5 nm-x-άξονα). Παρατηρείται σημαντική μείωση στο κρυσταλλικό μέγεθος, μικρότερο από 10 nm (μέση τιμή), σε σύγκριση

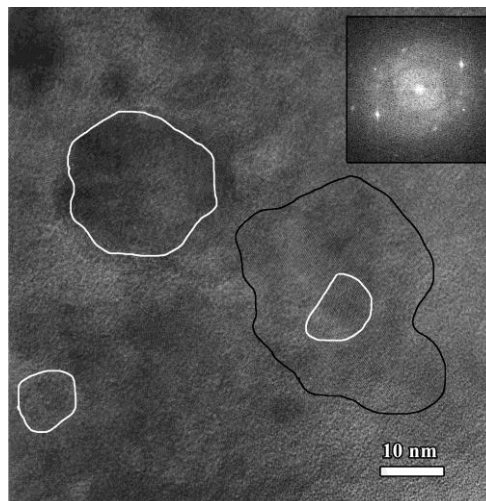
με το αρχικό υλικό (-20 mesh, $<0.841\mu\text{m}$). Όπως μπορεί να φανεί στο Σχήμα 3.2, τα αποτελέσματα από TEM βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα από PXRD, με βάση την εξίσωση Scherrer, παρόλη την «απλότητα» της σχέσης αυτής.



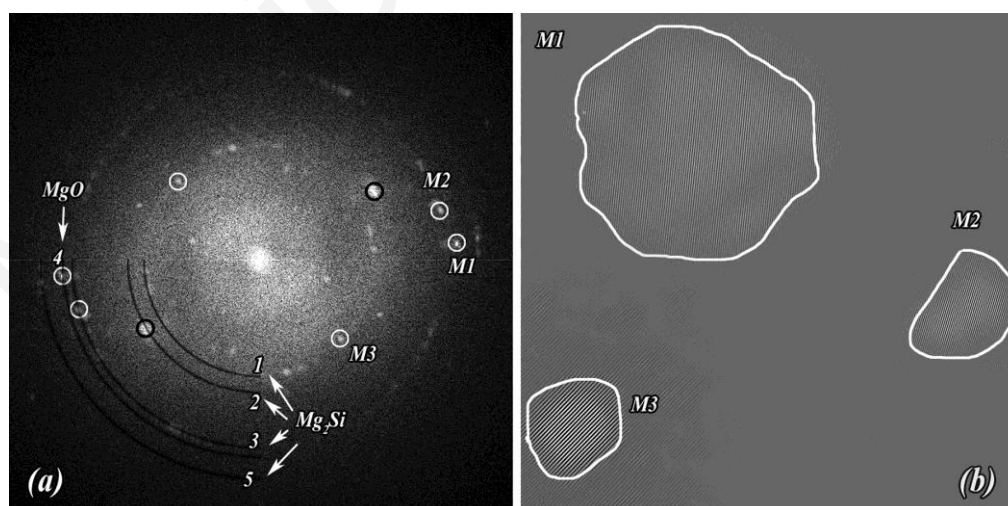
Σχήμα 3.6: Κατανομή μεγέθους κρυσταλλιτών για διαφορετικούς χρόνους μηχανικής άλεσης.

Παρατηρήσεις HRTEM διεξήχθησαν ώστε να γίνει διάκριση των κρυσταλλιτών των δύο φάσεων. Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζεται μια τυπική HRTEM μικρογραφία από το υλικό που υπέστη μηχανική άλεση 40 ώρες. Το Σχήμα 3.8a δείχνει την FFT της ψηφιακής εικόνας και τα τόξα προσδιορίζουν τις θέσεις των περιθλώμενων δεσμών. Η διάκριση των κηλίδων/σημείων που ανήκουν στις δύο φάσεις λήφθηκε συγκρίνοντας την υπολογιζόμενη FFT εικόνα στο πειραματικό ED πρότυπο. Από τη σύγκριση αυτή προκύπτει ότι τα τόξα 1,2,3 και 5 αντιπροσωπεύουν το Mg_2Si , ενώ το 4^ο τόξο το MgO . Αντίστροφη FFT ανακατασκευή χρησιμοποιώντας μάσκες με διαφορετικά ζεύγη κηλίδων/σημείων (υποδεικνύεται από τους κενούς λευκούς κύκλους στο Σχήμα 3.8a), αποκαλύπτει τους νανοκρυστάλλους και τον προσανατολισμό των επιπέδων πλέγματος (Σχήμα 3.8b). Η μάσκα M1 αντιστοιχεί στο 200 ισχυρό σημείο/κηλίδα του MgO και οι M2 και M3 αναφέρονται στις 220 και 111 ισχυρότερες ανακλάσεις του Mg_2Si , αντίστοιχα. Οι λευκές γραμμές δηλώνουν τα όρια/σύνορα των νανοκρυστάλλων στα Σχήματα 3.8b και 3.7. Επιπλέον, εύκολα αναγνωρίζεται ένας άλλος μεγάλος κρυσταλλίτης που συμβολίζεται με μαύρη γραμμή στα όριά του στο Σχήμα 3.7 και το ένθετο δείχνει το αντίστοιχο FFT. Η περιοδικότητα των κροσσών πλέγματος βρέθηκε να είναι σε πολύ καλή συμφωνία με την (200) ενδοεπίπεδη απόσταση του Mg_2Si . Αυτά τα

αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι οι δύο φάσεις αναπτύσσονται σε ξεχωριστούς νανοκρυστάλλους. Επιπλέον, εικόνες HRTEM υποδηλώνουν την παρουσία μίας άμορφης περιοχής που βρίσκεται στα όρια/σύνορα των κρυσταλλιτών του υλικού.



Σχήμα 3.7: HRTEM μικρογραφία για υλικό που έχει υποστεί 40 ώρες μηχανική άλεση. Τα όρια των κρυστάλλων δηλώνονται με λευκές γραμμές. Η μαύρη οριακή γραμμή δείχνει ένα μεγάλο κρύσταλλο Mg_2Si , του οποίου η αντίστοιχη FFT παρουσιάζεται στο ένθετο.



Σχήμα 3.8: (a) FFT της HRTEM μικρογραφίας και (b) inverse FFT reconstruction (αντίστροφη ανακατασκευή FFT) επιβεβαιώνοντας την ανάπτυξη των δύο φάσεων σε διαφορετικούς νανοκρυστάλλους.

Τέλος, το κρυσταλλικό μέγεθος του νανοκρυσταλλικού υλικού έχει μελετηθεί με βάση τις PXRD όσο και τις TEM μελέτες και όλοι οι υπολογισμοί ήταν σε πολύ καλή συμφωνία. Επιπλέον, η τεχνική TEM προσφέρει μια μοναδική ευκαιρία να μελετηθεί περαιτέρω η κατανομή του μεγέθους των κρυσταλλιτών για διαφορετικές συνθήκες άλεσης.

Το Σχήμα 3.9 παρουσιάζει τη συχνότητα του κρυσταλλικού μεγέθους για διαφορετικούς χρόνους μηχανικής άλεσης. Όλες οι καμπύλες, ανεξάρτητα των παραμέτρων μηχανικής άλεσης, έχουν το μέγιστό τους περίπου στα 10 nm, όπως μπορεί να φανεί στο Σχήμα 3.9. Οι αλλαγές στη κατανομή με το χρόνο της μηχανικής άλεσης είναι οι εξής:

- Η κατανομή γίνεται πιο έντονη και υψηλότερη με το χρόνο μηχανικής άλεσης (π.χ. βλέπε τις καμπύλες με συνολικό χρόνο άλεσης από 5hrs έως 80hrs στο Σχήμα. 3.6a).
- Το μέγιστο μέγεθος των παρατηρούμενων κρυσταλλιτών μειώνεται από 212nm και 92nm για 5 και 40hrs της διεργασίας μηχανικής άλεσης αντίστοιχα, σε 25.6nm και 19.3nm για 55 και 80hrs.
- Η συχνότητα των κρυσταλλιτών που εμπίπτουν στην περιοχή από 5-10nm αυξήθηκε σημαντικά από 41.5%, σε 50.9% έως 58.6% και 78.6% για τις 5, 40, 40&15 και 40&40 hrs, αντίστοιχα.

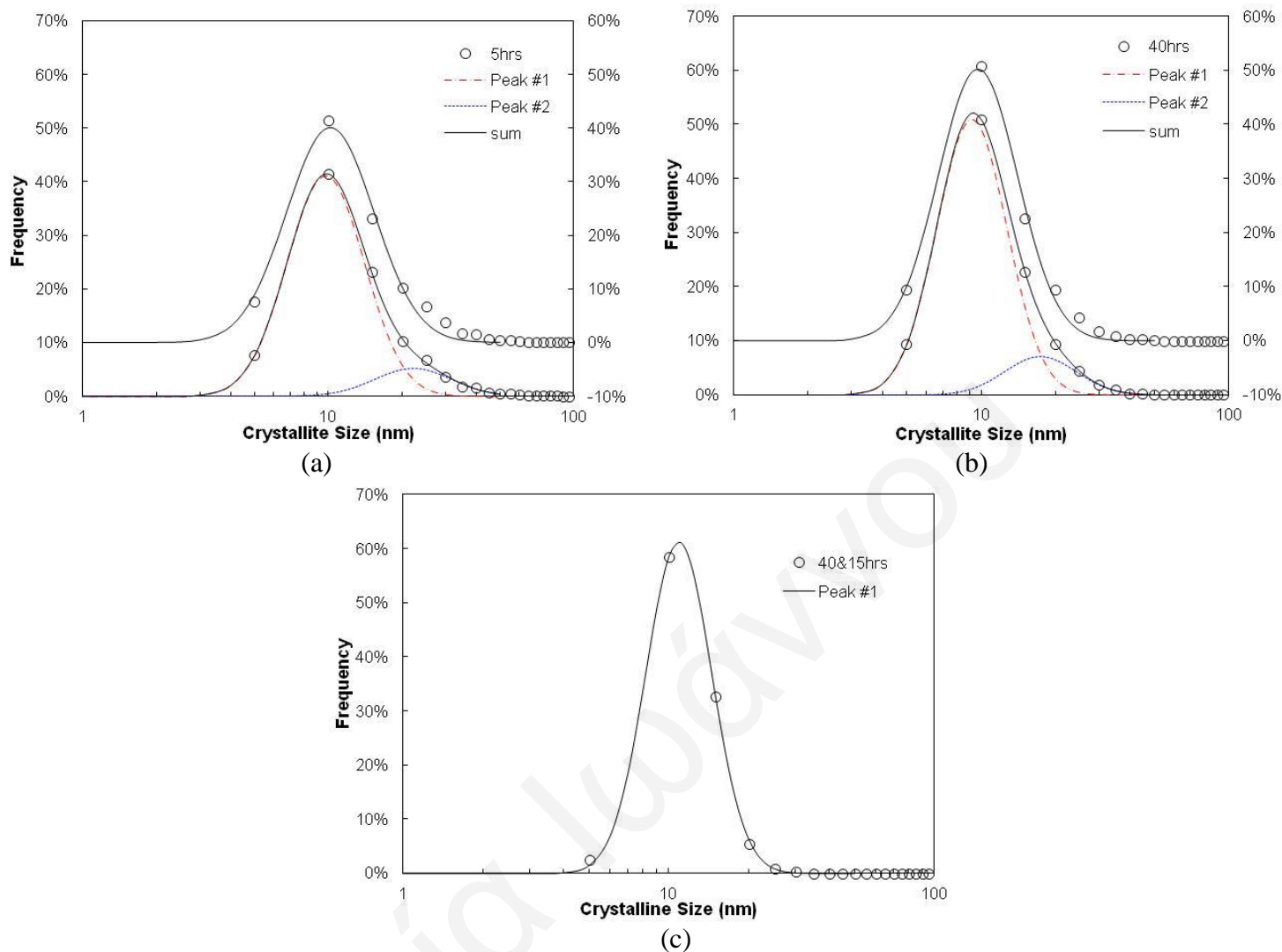
Με βάση την κατανομή, είναι σαφές ότι το μέγεθος των κρυσταλλιτών μειώνεται με το χρόνο μηχανικής άλεσης. Καθώς η κατανομή γίνεται πιο στενή, το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών πλησιάζει σταδιακά την τιμή του μέγιστου της κατανομής. Χρησιμοποιώντας μεγαλύτερες και μικρότερες μπάλες στη διεργασία φαίνεται επίσης να επηρεάζεται η κατανομή μεγέθους στο υλικό. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.6b, αν και οι 70&10hrs και 40&40hrs έχουν τον ίδιο συνολικό χρόνο της διαδικασίας μηχανικής άλεσης, η κατανομή τους δείχνει ξεκάθαρα ισχυρότερη επίδραση χρησιμοποιώντας τις μικρότερες μπάλες κατά τη διάρκεια της διαδικασίας.

Σε γενικές γραμμές, η κατανομή μεγέθους κόκκων στις σκόνες που υπέστησαν μηχανική άλεση είναι γνωστό ότι ακολουθείται από μια λογαριθμική-κανονική (Log-Normal) εξάρτηση [145]. Λογαριθμική-κανονική κατανομή χαρακτηρίζεται από παρατεταμένη ουρά για μεγαλύτερα μεγέθη σωματιδίων, η οποία εμφανίζεται ως καμπάνα καμπύλη (bell-like curve) όταν η συχνότητα παριστάνεται γραφικώς σε γραμμική κλίμακα έναντι του λογαρίθμου του μεγέθους των σωματιδίων. Οι καμπύλες στο Σχήμα 3.6 αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας μια λογαριθμική-κανονική εξίσωση

$$\text{LogNormal}(x) = a_1 \exp \left[-0.5 \left(\frac{\log(x/a_2)}{a_3} \right)^2 \right] , \quad (3.2)$$

όπου το x είναι το μέγεθος των κρυσταλλιτών, a_1 είναι το ύψος της κορυφής, a_2 είναι η θέση της κορυφής και a_3 είναι το πλάτος της κορυφής. Η Log-Normal εξίσωση ταιριάζει αρκετά καλά με τις μετρούμενες κατανομές.

Η επίδραση του μεγέθους της μπάλας είναι προφανής. Ενώ η κατανομή των μικρών μπαλών μπορεί να περιγραφεί και με μία απλή log-κανονική καμπύλη (single log-normal curve), μια αντίστοιχη καμπύλη αποτυγχάνει να περιγράψει την κατανομή, για μεγέθη κρυσταλλιτών μεγαλύτερα από 20nm και μέχρι 50nm, όταν χρησιμοποιούνται μεγάλες μπάλες. Μια καλύτερη περιγραφή επιτυγχάνεται όταν δύο καμπύλες log-normal χρησιμοποιούνται όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.9 για 5hrs και 40hrs μηχανικής άλεσης με μεγάλες μπάλες, ενώ επιπρόσθετη/επιπλέον μηχανική άλεση για 15 ώρες με τις μικρές μπάλες (40&15hrs) οδηγεί σε κατανομή μιας κορυφής.

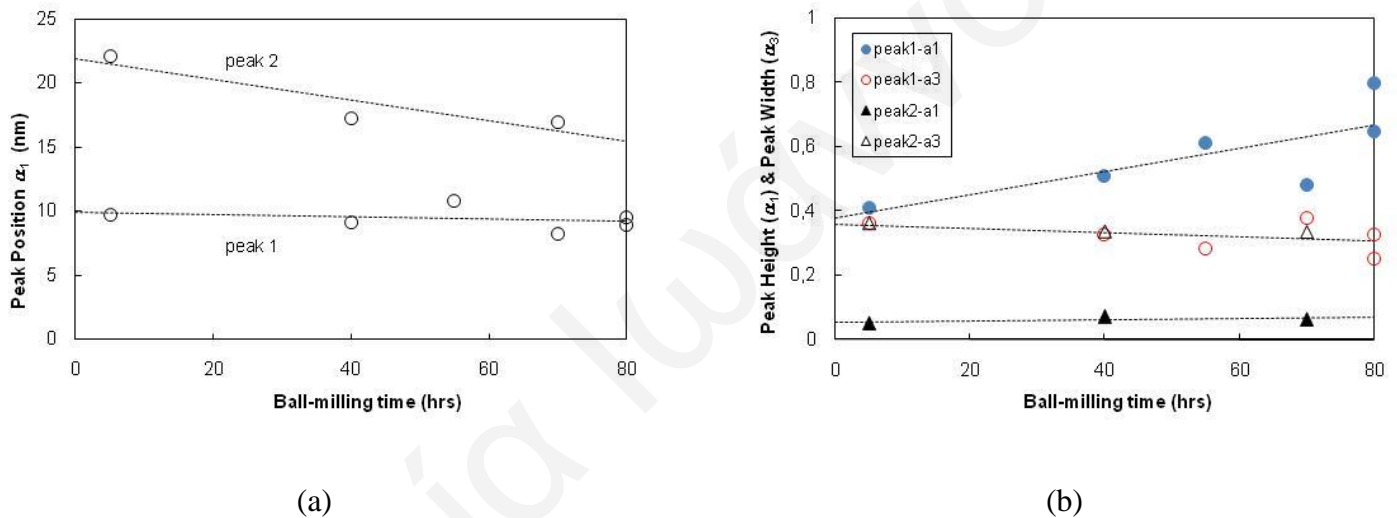


Σχήμα 3.9: Log-Normal fitting (λογαριθμική-κανονική) προσαρμογή της κατανομής του μεγέθους για (a) 5hrs, (b) 40hrs και (c) 40&15hrs. Σημειώνεται ότι η καλύτερη προσαρμογή δεδομένων λαμβάνεται για 5hrs και 40hrs όταν χρησιμοποιούνται οι δύο Log-Normal καμπύλες (κάτω καμπύλες), αντί για μόνο μία (πάνω καμπύλες).

Στο Σχήμα 3.10a, φαίνεται η εξάρτηση της θέσης της κορυφής από το χρόνο άλεσης για τις δύο κορυφές. Η πρώτη κορυφή (κατηγορία 1) βρίσκεται γύρω στα ~10 nm για όλα τα δείγματα (διαφορετικοί χρόνοι μηχανικής άλεσης) ενώ η δεύτερη κορυφή (κατηγορία 2) βρέθηκε να μειώνεται με το χρόνο μηχανικής άλεσης, πλησιάζοντας τη θέση της 1^{ης} κορυφής. Η συγχώνευση των δύο κορυφών ολοκληρώθηκε όταν χρησιμοποιήθηκαν οι μικρότερες σφαίρες με αποτέλεσμα μια τυπική κορυφή κατανομής (uni-modal). Όταν είναι μία η κορυφή κατανομής είναι σε καλύτερη συμφωνία με τα PXRD και TEM δεδομένα στο μέσο μέγεθος

κρυσταλλιτών. Όταν η κατανομή είναι μίας κορυφής, η εξίσωση Scherrer είναι πιο έγκυρη [154].

Το Σχήμα 3.10b δείχνει το ύψος της κορυφής (a_1) και το πλάτος της κορυφής (a_3) για τις δύο κορυφές. Όπως μπορεί να φανεί, το πλάτος κορυφής και για τις δύο κορυφές είναι περίπου το ίδιο και ακολουθείται ελαφρά μείωση με το χρόνο μηχανικής άλεσης. Το ύψος της κορυφής για τη κορυφή 2 είναι σχεδόν σταθερό και χαμηλότερη σε τιμή, ενώ για την κορυφή 1 αυξάνεται με το χρόνο μηχανικής άλεσης. Πιθανό στις δύο κατηγορίες στη κατανομή που προσεγγίζεται με δύο κορυφές να μπορούσε να αποδοθεί στις διαφορετικές φάσεις που περιλαμβάνονται στο υλικό, Mg_2Si και MgO , αλλά αυτό δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί.



Σχήμα 3.10: Θέση, ύψος και το πλάτος κορυφής του μεγέθους της κατανομής συναρτήσει του χρόνου μηχανικής άλεσης.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

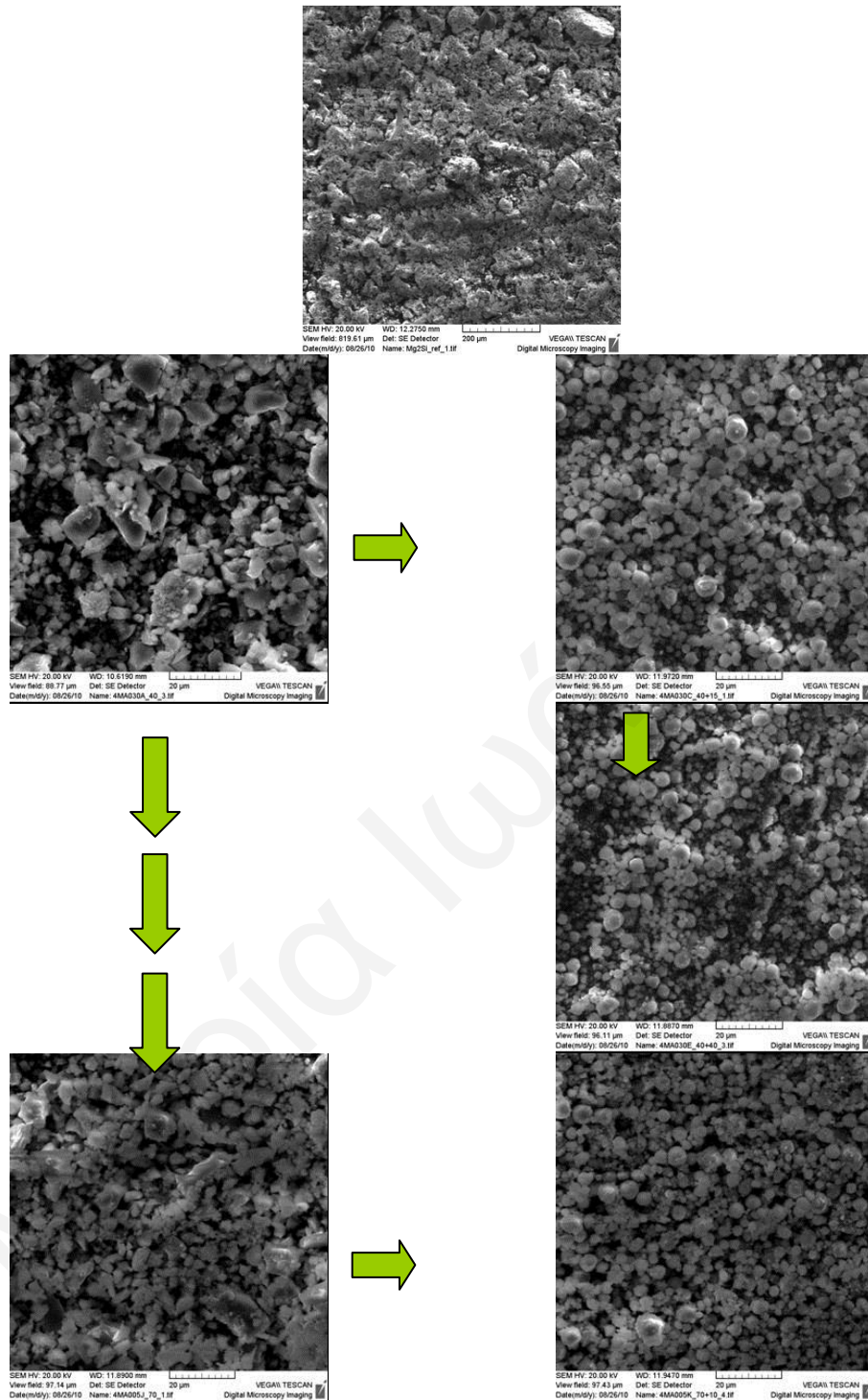
Εικόνες SEM ελήφθησαν από διάφορα δείγματα όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.11. Το αρχικό υλικό είχε μεγάλους κόκκους με μέγεθος $<0.841\mu m$ (-20 mesh). Η μορφολογία του υλικού που υπέστη μηχανική άλεση φαίνεται στο Σχήμα 3.11, όπου είναι σαφές ότι το σχήμα των σωματιδίων είναι ακανόνιστο όταν αλέθονται μόνο με μεγάλες σφαίρες (δηλαδή 40hrs και 70hrs). Περαιτέρω άλεση με μικρότερες μπάλες κάνει τα σωματίδια πιο σφαιρικά και ομοιόμορφα, (δες Σχήμα 3.11, 70&10hrs, 40&15hrs και 40&40hrs).

Σύμφωνα με αυτές τις εικόνες το μέγεθος των κόκκων του υλικού που υπέστη για μεγάλο χρονικό διάστημα μηχανική άλεση είναι $<5\mu m$. Οι εικόνες SEM αναλύθηκαν μέσω

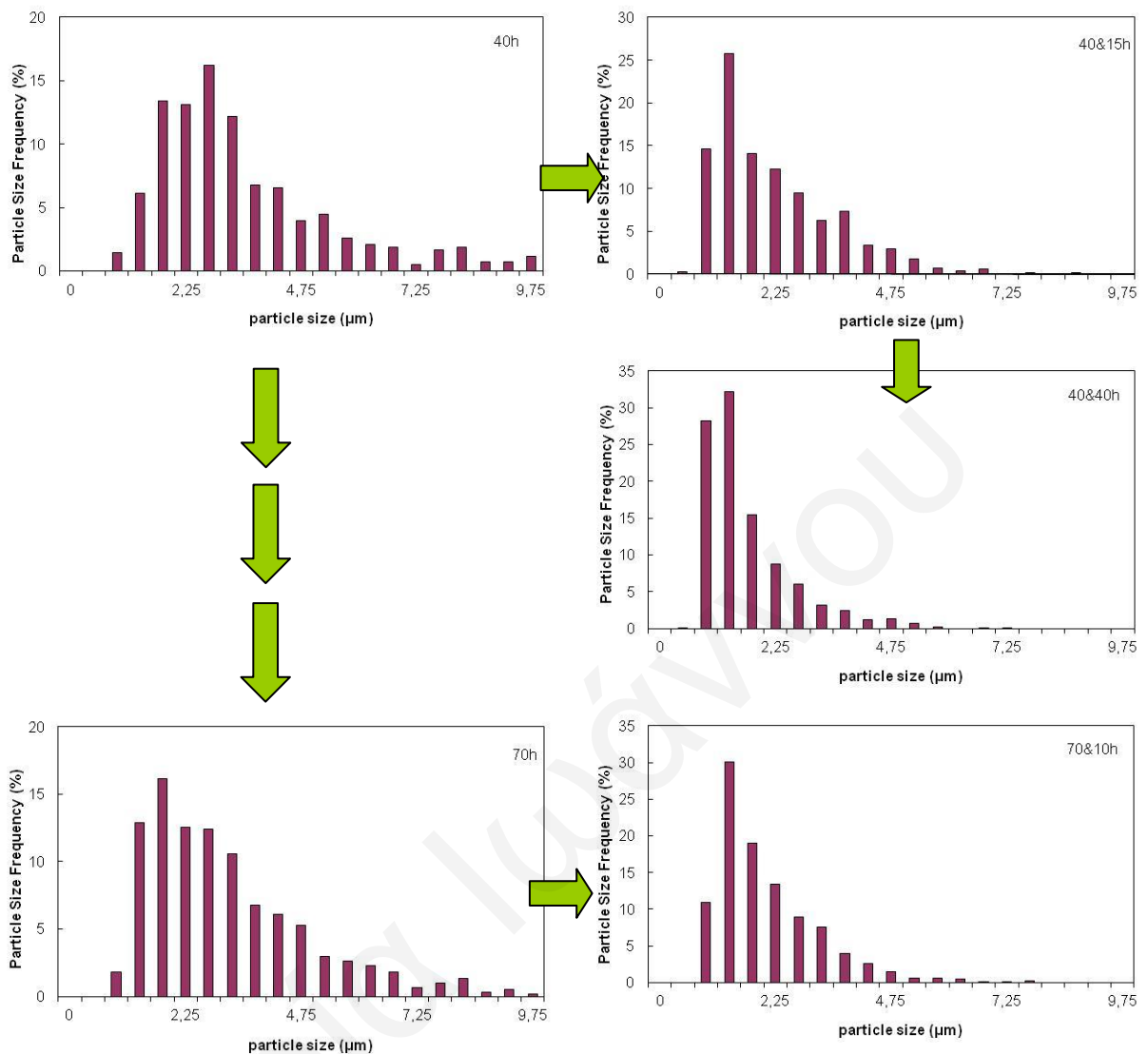
του προγράμματος επεξεργασίας εικόνας ImageJ και το μέσο μέγεθος κόκκου έχει υπολογιστεί, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.3. Το μέσο μέγεθος κόκκου μειώνεται με τη διαδικασία της μηχανικής άλεσης μέχρι 1.63 μm . Η μείωση αυτή είναι σημαντική δεδομένου ότι το αρχικό υλικό έχει μέγεθος σωματιδίων $<0.841\mu\text{m}$. Η διάμετρος των μπαλών επηρεάζει το μέσο μέγεθος για τον ίδιο χρόνο μηχανικής άλεσης. Το δείγμα 40&40 φαίνεται να έχει μικρότερο μέσο μέγεθος και μικρότερη τυπική απόκλιση σε σύγκριση με το δείγμα 70&10 που αντιστοιχούν στον ίδιο συνολικό χρόνο μηχανικής άλεσης. Αυτό το αποτέλεσμα είναι πιο ξεκάθαρο με την κατανομή μεγέθους σωματιδίων, βλέπε Σχήμα 3.12. Εδώ, θα πρέπει να ξεχωρίσουμε τις έννοιες μεταξύ του μεγέθους κόκκων και του μεγέθους των κρυσταλλιτών. Η παρατεταμένη μηχανική άλεση, με μεγάλες και μικρές μπάλες, οδηγεί σε μείωση του μεγέθους των κόκκων σε περίπου 1.6 μm αλλά και ταυτόχρονη μείωση του μεγέθους των κρυσταλλιτών σε περίπου 10 nm. Όπως είναι προφανές από τα αποτελέσματα PXRD και τις παρατηρήσεις TEM (δες πιο κάτω) τα σωματίδια αυτά αποτελούνται από συσσωματώματα Mg_2Si και νανο-κρυσταλλίτες MgO .

Πίνακας 3.3: Μέσο μέγεθος σωματιδίων και τυπική απόκλιση εκτιμώνται με βάση την ανάλυση εικόνων SEM.

Δείγμα	Συνολικός Χρόνος Μηχανικής Άλεσης (hrs)	Μέσο Μέγεθος (μm)	Τυπική Απόκλιση (μm)
40	40	3.70	2.35
70	70	3.34	2.31
40&15	55	2.18	1.29
70&10	80	2.04	1.10
40&40	80	1.63	0.98



Σχήμα 3.11: Εικόνες SEM του αρχικού Mg_2Si και του υλικού που υπέστη μηχανική άλεση χρησιμοποιώντας μόνο μεγάλες μπάλες (40hrs και 70hrs) και μικρές μπάλες (70&10hrs, 40&15hrs και 40&40hrs) κατά τη μηχανική άλεση.



Σχήμα 3.12: Κατανομή μεγέθους σωματιδίων όπως εκτιμάται με βάση τις εικόνες SEM.

Μελέτες IR ανακλαστικότητας

Τα φάσματα IR ανακλαστικότητας για το αρχικό υλικό και για το υλικό που υπέστη μηχανική άλεση φαίνονται στο Σχήμα 3.13a. Σε κάθε περίπτωση υπάρχει μία κορυφή ανακλαστικότητας στα $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$ και μια δεύτερη που βρίσκεται στα $\sim 310 \text{ cm}^{-1}$, ενώ για τα δείγματα που υπέστησαν μηχανική άλεση υπάρχει επίσης μια πλατιά/φαρδιά υψηλής συχνότητας mode centered στα $\sim 450 \text{ cm}^{-1}$. Όπως μπορεί να δει κανείς στο Σχήμα 3.13a, η κορυφή της ανακλαστικότητας μειώνεται σε τιμή και διευρύνεται με την αύξηση του χρόνου μηχανικής άλεσης. Για το αρχικό υλικό η μέγιστη τιμή της ανακλαστικότητας μετρήθηκε στο $\sim 80\%$, ενώ για το υλικό που υπέστη μηχανική άλεση 80hrs στο $\sim 40\%$. Οι χαμηλότερες τιμές

ανακλαστικότητα του αρχικού υλικού σε σχέση με τον απλό κρύσταλλο που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, μπορεί να αποδοθεί στο αυξημένο πορώδες κατά την προετοιμασία του δείγματος [155].

Το Σχήμα 3.13b δείχνει Kramers-Kronig που λαμβάνεται φανταστικά μέρη της διηλεκτρικής συνάρτησης, $\text{Im}(\epsilon)$, στην περιοχή συχνοτήτων 200-700 cm^{-1} , κανονικοποιημένα στη τιμή της μέγιστης κορυφής. Τα μέγιστα της $\text{Im}(\epsilon)$ δίνουν τους εγκάρσιους οπτικούς τρόπους (ΤΟ) συχνοτήτων. Όπως είναι σαφές από το Σχήμα 3.13b, η αύξηση του χρόνου μηχανικής άλεσης προκαλεί διεύρυνση στο $\text{Im}(\epsilon)$ φάσμα, στη περιοχή συχνοτήτων 200-400 cm^{-1} . Στο αρχικό υλικό η συμβολή ελεύθερων φορέων αυξάνει τις τιμές του $\text{Im}(\epsilon)$ φάσματος σε χαμηλότερα μήκη κύματος $<200 \text{ cm}^{-1}$. Από την άλλη πλευρά, για τα υλικά που υπέστησαν μηχανική άλεση 40hr και 80hr, οι σχεδόν σταθερές τιμές της ανακλαστικότητας στο χαμηλής συχνότητας σύστημα, σημαίνουν ότι η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων μειώνεται σημαντικά σε σχέση με το αρχικό υλικό.

Τα ληφθέντα πειραματικά φάσματα ανακλαστικότητας προσαρμόστηκαν με τη μιγαδική διηλεκτρική συνάρτηση:

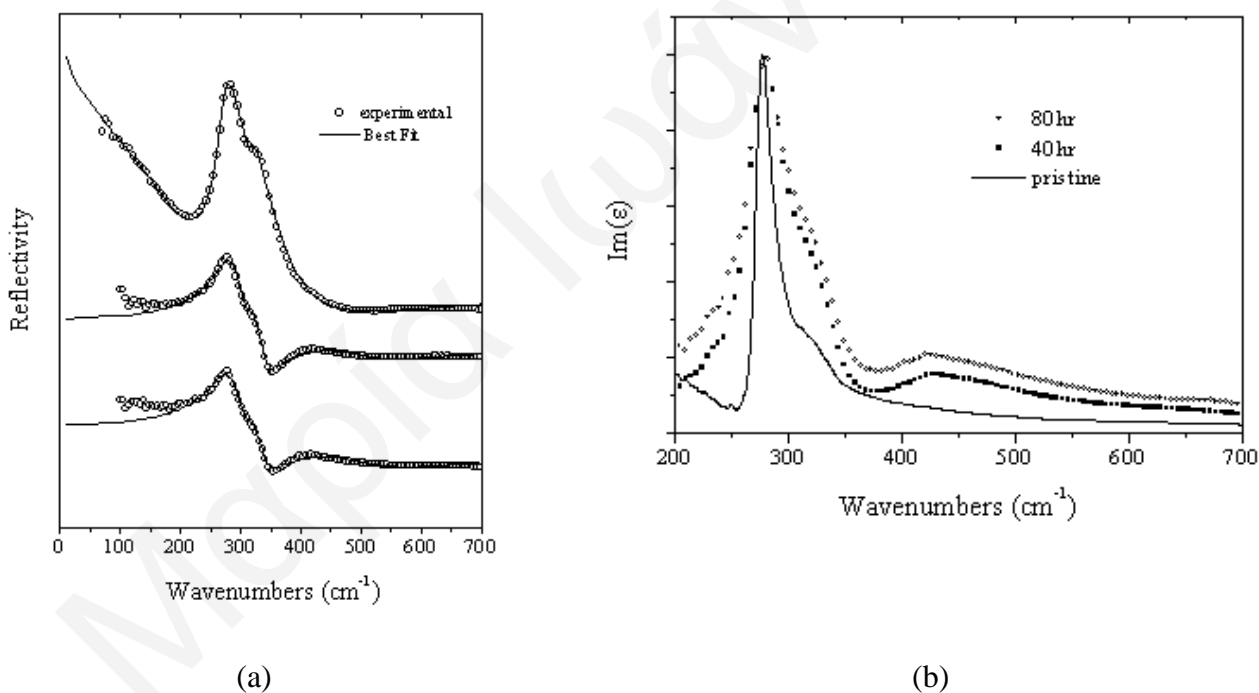
$$\epsilon^{lat}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta\epsilon_j \cdot \omega_{TOj}^2}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i \cdot \gamma_{TOj} \cdot \omega} + \frac{\epsilon_{\infty} \omega_p^2 - i(\gamma_p - \gamma_o)\omega}{-\omega^2 - i\gamma_o\omega}, \quad (3.3)$$

όπου ϵ_{∞} είναι η οπτική συχνότητα της διηλεκτρικής σταθεράς, ο δεύτερος όρος του αθροίσματος αντιστοιχεί στη συνεισφορά του πλέγματος και ο τρίτος όρος στους ελεύθερους φορείς. $\Delta\epsilon_j$ είναι η ισχύς του ταλαντωτή του i -ου τρόπου, ω_{TOj} η ΤΟ συχνότητα φωνονίου και γ_{TOj} η σταθερά απόσβεσης. Στη περίπτωση μας, $j=2$ για το αρχικό υλικό ενώ $j=3$ για τα δύο υλικά που υπέστησαν μηχανική άλεση. Ο όρος ελευθέρων φορέων δίνεται από μια διπλή απόσβεση στο μοντέλο Drude, που συνήθως αναφέρεται ως το extended (επεκτεινόμενο) μοντέλο Drude [156], όπου γ_o ($\gamma_o = 209 \text{ cm}^{-1}$) αναφέρεται στη τιμή της απόσβεσης πλασμονίου στο $\omega=0$ και γ_p ($\gamma_p = 333 \text{ cm}^{-1}$) αναφέρεται στη τιμή της απόσβεσης πλασμονίου στη συχνότητα πλασμονίου ω_p ($\omega_p = 340 \text{ cm}^{-1}$). Η προσαρμογή των δεδομένων ήταν καλής ποιότητας όπως μπορεί να δει κανείς από τη συνεχόμενη γραμμή στο Σχήμα 3.13a, και τα αποτελέσματα για τις παραμέτρους φωνονίων συνοψίζονται στον Πίνακα 3.3.

Όπως μπορεί να φανεί από τον Πίνακα 3.4, $j=1$ και $j=2$ τρόποι συμβάλλουν στα φάσματα ανακλαστικότητας του αρχικού καθώς και των υλικών που υπέστησαν μηχανική άλεση, ενώ ο $j=3$ αναλύεται μόνο για αυτούς της μηχανικής άλεσης. Ο ισχυρότερος $j=1$

τρόπος φωνονίου στα 272 cm^{-1} και η καμπούρα/ώμος $j=2$ στα 313 cm^{-1} του αρχικού υλικού (δες Πίνακα 3.4) έχουν αποδοθεί στο θεμελιώδη IR ενεργό τρόπο και σε δύο-φωνονίων επιδράσεις του κρυσταλλικού Mg_2Si αντίστοιχα [157-159].

Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι τα δείγματα που έχουν υποστεί μηχανική άλεση αποτελούνται από νανοκρυσταλλικό Mg_2Si καθώς και από νανο- MgO , οι $j=1,2$ και οι $j=3$ τρόποι του Πίνακα 3.4 αποδίδονται στο Mg_2Si και στις συνεισφορές του οξειδίου αντίστοιχα [160]. Η μετατόπιση και η διεύρυνση των τρόπων για την αύξηση του χρόνου μηχανικής άλεσης μπορεί να αποδοθεί σε αποτελέσματα αναρμονικότητας με μείωση του μεγέθους των κόκκων [161,162] και επίσης στις επιδράσεις του σχήματος των σωματιδίων [163]. Έτσι, επιβεβαιώνεται με ακόμη μία τεχνική η νανοκρυσταλλικότητα του πυριτιδίου και του οξειδίου.



Σχήμα 3.13: (a) Πειραματικά φάσματα ανακλαστικότητας (κενοί κύκλοι) από το αρχικό υλικό και τα υλικά που υπέστησαν μηχανική άλεση (40 και 70 & 10hrs) και το καλύτερο υπολογισμένο fitting (συνεχείς γραμμές) στην περιοχή συχνοτήτων $100 - 700 \text{ cm}^{-1}$. Τα φάσματα μετατοπίζονται κάθετα το ένα στο άλλο για λόγους σαφήνειας. (b) Kramers - Kronig ελήφθη $\text{Im}(\epsilon)$ φάσματα στην περιοχή συχνοτήτων $200 - 700 \text{ cm}^{-1}$. Τα φάσματα κανονικοποιούνται στη μέγιστη τιμή στα $\sim 270 \text{ cm}^{-1}$.

Πίνακας 3.4: Fitting phonon parameters (Προσαρμογή των παραμέτρων φωνονίων) όπως λαμβάνονται από την ανάλυση διασποράς των πειραματικών φασμάτων ανακλαστικότητας

Τρόπος/υλικό	Αρχικό	40hr μηχανική άλεση	70&10hr μηχανική άλεση
$\omega_{TO,1}$ (cm ⁻¹)	272	277	277
$\gamma_{TO,1}$ (cm ⁻¹)	14	46	51
$\omega_{TO,2}$ (cm ⁻¹)	313	322	322
$\gamma_{TO,2}$ (cm ⁻¹)	22	28	25
$\omega_{TO,3}$ (cm ⁻¹)		478	477
$\gamma_{TO,3}$ (cm ⁻¹)		193	225

3.1.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος ήταν να παρασκευαστεί ναοκρυσταλλική σκόνη Mg₂Si μέσω παρατεταμένης μηχανικής άλεσης καθώς και να μελετήσουμε την επίδραση διαφορετικών παραμέτρων άλεσης στο μέγεθος κρυσταλλιτών και κόκκων. Επιχειρήθηκε η μηχανική άλεση ως μια πλεονεκτική μέθοδος για την ανάπτυξη ναοκρυσταλλικών υλικών. Η κατασκευή του Mg₂Si υπό τη μορφή ναο-σκονών και ναο-σύνθετων υλικών είναι μεγάλης σημασίας στον τομέα των Θ/Η υλικών, δεδομένου ότι το σύστημα παρουσιάζει πολύ ελπιδοφόρες ιδιότητες. Στη δουλειά αυτή, η εφαρμογή της διαδικασίας υγρής-μηχανικής άλεσης για την ανάπτυξη ναοδομημένου υλικού βασισμένου στο Mg₂Si επιχειρήθηκε επιτυχώς. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μας, η διαδικασία της υγρής άλεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την in-situ παραγωγή του ναοσύνθετου υλικού που αποτελείται από ναοκρυσταλλικό Mg₂Si με συνύπαρξη ναο-MgO ως μια δεύτερη μικρής συγκέντρωσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι μας

ενδιέφερε να παρασκευάσουμε νανοκρυσταλλική φάση Mg_2Si και να μελετήσουμε τις Θ/Η ιδιότητές του, κυρίως με μείωση της θερμικής αγωγιμότητας. Όμως, δεν πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις των Θ/Η ιδιοτήτων στα υλικά μας, λόγω του ότι η παρατεταμένη υγρή μηχανική άλεση μειονεκτούσε στο ότι παρουσιάζονταν πλέον ακαθαρσίες (contaminations) στα υλικά μας, λόγω του μεγάλου χρονικού διαστήματος μηχανικής άλεσης. Επομένως η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε υστερεί στην ανάπτυξη Θ/Η διατάξεων εξ'ολοκλήρου από το προϊόν της άλεσης. Θα μπορούσε όμως να χρησιμοποιηθεί ως νανοφάση μικρότερης συγκέντρωσης ακολουθώντας τη φιλοσοφία 2-phase nanocomposite.

Τα νανο-χαρακτηριστικά του υλικού εξετάστηκαν λεπτομερώς τόσο με PXRD όσο και TEM μελέτες. Το κρυσταλλικό μέγεθος του νανοκρυσταλλικού υλικού έχει μελετηθεί με βάση τις PXRD όσο και τις TEM μελέτες και όλοι οι υπολογισμοί ήταν σε πολύ καλή συμφωνία. Χρησιμοποιήθηκαν δύο Log-Normal (λογαριθμική-κανονική) καμπύλες για να περιγράψουν την κατανομή των κρυσταλλιτών όταν το Mg_2Si υπέστη μηχανική άλεση με μεγάλες μπάλες, ενώ, επιπλέον άλεση με μπάλες μικρότερου μεγέθους οδηγεί σε μίας κορυφής (single-modal) κατανομή. Το μέγεθος του κρυσταλλίτη μειώνεται με το χρόνο της μηχανικής άλεσης δεδομένου ότι η κατανομή γίνεται πιο στενή και δείχνει ότι το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών πλησιάζει σταδιακά την τιμή του μέγιστου της κατανομής. Χρησιμοποιώντας μεγαλύτερες και μικρότερες μπάλες στη διαδικασία επίσης επηρεάζεται η κατανομή μεγέθους στο υλικό. Η μετατόπιση και η διεύρυνση των τρόπων στα φάσματα IR με το χρόνο άλεσης είναι επίσης σε συμφωνία με την μείωση του μεγέθους των κόκκων.

3.2 Σύνθεση Mg_2Si

Στόχος αυτής της ενότητας είναι η σύνθεση στερεάς κατάστασης Mg_2Si η οποία επιχειρήθηκε με δύο τρόπους: (α) μέσω μηχανικής κραμάτωσης [Mechanical Alloying (MA)] και (β) μέσω μικρής διάρκειας μηχανικής άλεσης και χαμηλής θερμοκρασίας ανόπτησης. Ο σχηματισμός του πυριτιούχου μαγνησίου μελετήθηκε με την κινητική και τα δομικά χαρακτηριστικά με PXRD, SEM, EDS και DSC με στόχο την ανάπτυξη μεθοδολογίας σύνθεσης Mg_2Si . Τέλος, μελετήθηκαν οι Θ/Η ιδιότητες και συγκρίθηκαν με τη βιβλιογραφία.

3.2.1 ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΚΡΑΜΑΤΩΣΗ

Δεδομένου ότι η διαδικασία της μηχανικής άλεσης (Ενότητα 3.1) μας οδηγεί σε νανοϋλικό, το επόμενο βήμα μας ήταν να συνδυάσουμε την διαδικασία αυτή με τη σύνθεση του υλικού. Έτσι, προσπαθήσαμε μέσω της διαδικασίας μηχανικής κραμάτωσης, ως μέθοδο ενός βήματος, να συνθέσουμε άμεσα νανοσκόνες Mg_2Si .

Αξίζει να σημειωθεί ότι θελήσαμε να εργαστούμε με τη μηχανική κραμάτωση λόγω του ότι: 1) προτιμάται για εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας, 2) ενσωματώνεται εύκολα στη γραμμή παραγωγής, 3) εύκολη ανάπτυξη, 4) μαζική παραγωγή των σκονών των διαφορετικών χημικών ενώσεων σε σύντομο χρονικό διάστημα και 5) εύκολος χειρισμός και διαμόρφωση.

Αρχικά επιχειρήθηκε σύνθεση με *Ξηρή Μηχανική Κραμάτωση*, δοκιμάζοντας διαφορετικές συνθήκες όσον αφορά την ταχύτητα και τη διάρκεια της διαδικασίας. Όμως, αντιμετωπίσαμε δυσκολίες κατά τη διεξαγωγή της, λόγω της σοβαρής συσσωμάτωσης του υλικού, τόσο στις μπάλες όσο και στο δοχείο του σφαιρόμυλου, που είναι γνωστό ότι είναι μείζον πρόβλημα, και ως εκ τούτου η σύνθεση δεν μπόρεσε να μελετηθεί / ολοκληρωθεί (Βλέπε Σχήμα 3.14) και χαρακτηρίστηκε ως πρακτικά αδύνατη.

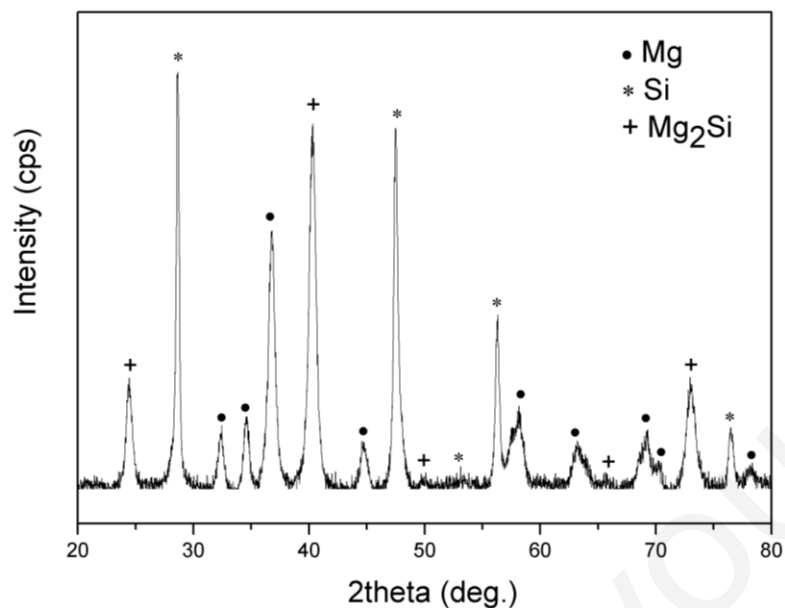


Σχήμα 3.14: Μπάλες και δοχείο σφαιρόμυλου, από ανοξείδωτο χάλυβα, μετά το πέρας της ξηρής μηχανικής κραμάτωσης.

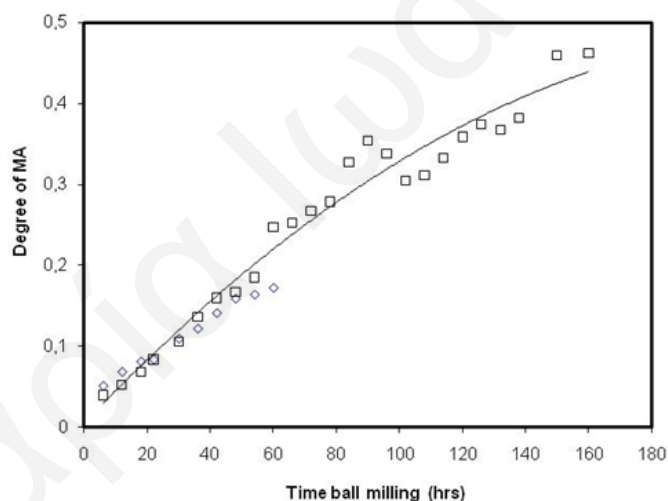
Στη συνέχεια επιχειρήθηκε η *υγρή διαδικασία μηχανικής κραμάτωσης*, όπου και χρησιμοποιήθηκε n-εξάνιο ως διαλύτης, ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση. Η διαδικασία παρακολούθηθηκε με PXRD. Στο Σχήμα 3.15 παρουσιάζεται το ακτινογράφημα για το υλικό που υπέστη 90 ώρες υγρή μηχανική κραμάτωση. Βλέπουμε ότι είναι εμφανής οι κορυφές Mg, Si και Mg₂Si. Αξίζει να σημειωθεί ότι η χρονική διάρκεια των πειραμάτων ήταν από λίγες ώρες έως 160 ώρες. Στο Σχήμα 3.16 παρουσιάζεται ο βαθμός μηχανικής κραμάτωσης (D_{MA}) συναρτήσει του χρόνου μηχανικής άλεσης, ο οποίος δίνεται από τη πιο κάτω σχέση:

$$D_{MA} = \frac{I_{\alpha}}{I_{\alpha} + I_m + I_s} \quad , \quad (3.4)$$

όπου I_{α} είναι η ένταση του (220) για το Mg₂Si, I_m είναι η ένταση του (101) για το Mg και I_s είναι η ένταση του (111) για το Si. Όπως μπορεί να δει κανείς, η εξέλιξη της αντίδρασης δεν είναι τόσο γρήγορη εφόσον ο D_{MA} είναι μόνο το 17% για τη χρονική διάρκεια των 60 ωρών και το 46% για τις 160 ώρες. Η απαιτούμενη χρονική διάρκεια θεωρείται απαγορευτική εφόσον μεγάλη διάρκεια κραμάτωσης αντιστοιχεί συνήθως σε «μόλυνση» του υλικού με το υλικό των μέσων άλεσης (εδώ ανοξείδωτος χάλυβας – stainless steel).



Σχήμα 3.15: Ακτινογράφημα υλικού που υπέστη 90 ώρες υγρή μηχανική κραμάτωση.



Σχήμα 3.16: Βαθμός Μηχανικής Κραμάτωσης (D_{MA}) σαν συνάρτηση του χρόνου μηχανικής άλεσης.

3.2.2 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΣΤΕΡΕΑΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα εμπορικά διαθέσιμα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία είναι: α) σκόνη μαγνησίου και β) σκόνη πυριτίου. Όλοι οι χειρισμοί διεξήχθησαν σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (Mbraun), υπό Ar. Τα αρχικά υλικά υπέστησαν μηχανική άλεση σύμφωνα με ότι αναφέρθηκε στην ενότητα 2.2.1. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη δουλειά παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5. Έπειτα, η αλεσμένη σκόνη χρησιμοποιείται για τη

κατασκευή δισκίων με ψυχρή συσσωμάτωση και υπόκεινται σε θερμική κατεργασία, σε θερμοκρασίες 150-500°C για 0-300hrs (χρόνος στη μέγιστη θερμοκρασία), σύμφωνα με ότι περιγράφηκε στην ενότητα 2.2.1. Το υλικό εξετάστηκε και μετά από κάθε βήμα.

Ακολουθήθηκε ο δομικός χαρακτηρισμός και η στοιχειακή ανάλυση αυτών των υλικών μέσω του PXRD και SEM / EDS, αντίστοιχα, σύμφωνα με την ενότητα 2.3.1. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις διαφορικής θερμικής ανάλυσης (βλέπε ενότητα 2.3.1) για να διερευνηθεί η θερμοκρασία της αντίδρασης στερεάς κατάστασης μετά από τη διαδικασία μηχανικής άλεσης με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης μέχρι 500 °C σε ατμόσφαιρα αζώτου. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η κατασκευή πυροσυσσωματωμένων δισκίων (ενότητα 2.2.1), μέσω μονοαξονικού συστήματος υψηλών θερμοκρασιών, στα οποία και εκτελέστηκαν οι Θ/Η ιδιότητες, από τη θερμοκρασία δωματίου έως τους 500 °C (ενότητα 2.3.2). Οι παράμετροι παρασκευής των πυροσυσσωματωμένων δισκίων φαίνονται στον Πίνακα 3.5.

Πίνακα 3.5: Παράμετροι κατά τη μηχανική άλεση και τη παρασκευή δισκίων μέσω ψυχρής συσσωμάτωσης και μέσω πυροσυσσωμάτωσης.

Είδος Παραμέτρων	Εφαρμοζόμενη / Υλοποιήσιμη Παράμετρος
<i>Είδος Μπαλών & Δοχείου Μηχανικής Άλεσης</i>	Ανοξείδωτος χάλυβας
<i>Διάμετρος / Μέγεθος Μπαλών</i>	10 mm
<i>Ταχύτητα Μηχανικής Άλεσης</i>	300 rpm
<i>Ατομική Αναλογία Υλικών (Mg₂Si)</i>	2:1
<i>Ball-to-material ratio</i> (λόγος της μάζας μπαλών προς τη μάζα του υλικού)	23:1
<i>Κατηγορίες Σκονών που παρασκευάστηκαν</i>	30 λεπτά και 60 λεπτά
<i>Διακοπή Μηχανικής Άλεσης</i>	κάθε 15 λεπτά / για 5 λεπτά (για αποφυγή θέρμανσης)
<i>Δισκία με ψυχρή συσσωμάτωση</i>	Διάμετρος=5-10mm / P=0.5GPa / t=15 λεπτά
<i>Πυροσυσσωματωμένα Δισκία</i>	Διάμετρος=10mm / T=800 °C / t=30 λεπτά / P=80 MPa

3.2.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

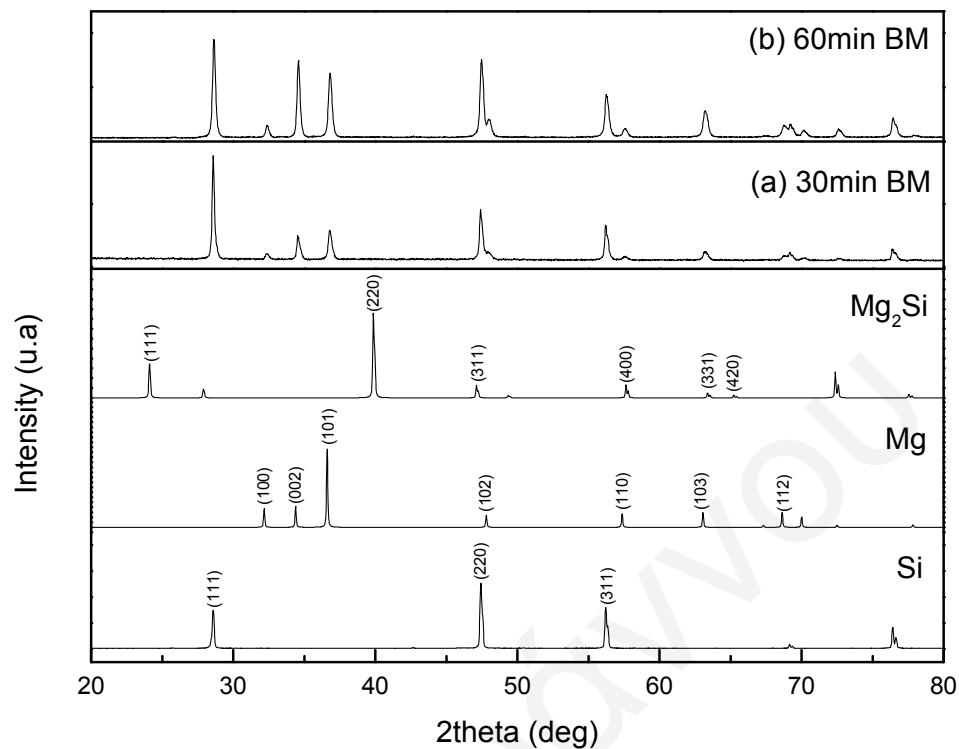
Οι σκόνες μαγνησίου και πυριτίου, οι οποίες είχαν υποστεί μηχανική άλεση (υλικά BMed), προκειμένου να γίνει καλή ανάμιξη μεταξύ των σκονών και να παρθούν λεπτόκοκκες σκόνες, θερμάνθηκαν (SSRed υλικά) προκειμένου να συντεθεί το καθαρό πυριτιούχο μαγνήσιο (Mg_2Si). Οι δομικές αλλαγές στα υλικά μελετήθηκαν μέσω PXRD, SEM και EDS εκτός από τις μελέτες θερμικής ανάλυσης.

Σύνθεση και Περίθλαση ακτίνων-X κόνεως (PXRD)

- *Μετά τη Μηχανική Άλεση*

Σκόνες μαγνησίου και πυριτίου υπέστησαν μηχανική άλεση υπό ατμόσφαιρα αργού, προκειμένου να ληφθεί μια πολύ καλά αναμεμιγμένη και λεπτή σκόνη για χρήση ως αρχικό υλικό στις θερμικές κατεργασίες. Η μηχανική άλεση περιορίστηκε στα 30 και 60 λεπτά με στόχο τη διατήρηση του Mg και Si ως τις μόνες υπάρχουσες φάσεις στο υλικό, δεδομένου ότι η διαδικασία μακράς διάρκειας μηχανική άλεση προκαλεί δυσκολία στο σχηματισμό του Mg_2Si [164].

Ο προσδιορισμός της φάσης μετά από κάθε στάδιο πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας PXRD. Το Σχήμα 3.17 δείχνει τα ακτινογραφήματα των υλικών που υπέστησαν μηχανική άλεση για 30 και 60 λεπτά. Είναι σαφές ότι μόνο κορυφές Mg και Si έχουν ταυτοποιηθεί και δεν υπάρχουν κορυφές περίθλασης της ένωσης Mg_2Si . Ως εκ τούτου, το προϊόν αυτής της μεθόδου είναι ένα μείγμα Mg και Si. Είναι ενδιαφέρον ότι, όταν το υλικό αλέθεται για 60 λεπτά παρουσιάζονται χαμηλότερες εντάσεις για τις (101) και (100) κορυφές περίθλασης του Mg σε σύγκριση με την ένταση της κορυφής (002). Αυτή η συμπεριφορά έχει επίσης παρατηρηθεί και αλλού [164], όπου εμφανίζεται προτιμητέος προσανατολισμός του Mg μετά από 60 λεπτά μηχανικής άλεσης. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στη σκόνη Mg που παραμορφώνεται σε ένα flaky shape έχοντας το (002) επίπεδο παράλληλο προς την flaky επιφάνεια [91]. Αυτός ο προτιμητέος προσανατολισμός φαίνεται να αυξάνεται με το χρόνο μηχανικής άλεσης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.17. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρείται για το Si. Η υψηλότερη κορυφή (220) που παρατηρείται στο καθαρό Si (Σχήμα 3.17), δεν είναι πλέον υψηλότερη στο υλικό που υπέστη μηχανική άλεση αλλά έχει χαμηλότερη ένταση από ό, τι η (111).



Σχήμα 3.17: Πρότυπα ακτινογραφήματα (PXRD) των υλικών που υπέστησαν (a) 30 λεπτά και (b) 60 λεπτά μηχανική άλεση.

- **Μετά τη Θερμική Κατεργασία**

Μετά τη μηχανική άλεση, δισκία κατασκευάστηκαν από το BMed υλικό με ψυχρή συσσωμάτωση και έπειτα θερμάνθηκαν. Η ψυχρή συσσωμάτωση πραγματοποιήθηκε προκειμένου να επιτευχθεί καλή επαφή των κόκκων και να ενισχυθεί ο μηχανισμός διάχυσης στη στερεή κατάσταση. Τότε, τα δισκία θερμάνθηκαν σε διάφορες θερμοκρασίες μεταξύ 150°C - 500°C για χρόνους μεταξύ 0-300 ώρες στις μέγιστες θερμοκρασίες. Ο Πίνακας 3.6 περιλαμβάνει τις θερμοκρασίες θέρμανσης και τη χρονική διάρκεια των κατεργασιών.

Πίνακας 3.6: Οι συνθήκες της θερμοκρασίας θέρμανσης και της χρονικής διάρκειας (στη μέγιστη θερμοκρασία), στις οποίες ο σχηματισμός φάσης Mg_2Si ολοκληρώθηκε ή όχι.

A/A	Χρόνος Μηχανικής Άλεσης (λεπτά)	Θερμοκρασία (°C)	Χρονική Διάρκεια (ώρες)	Παρουσία Mg_2Si	Σχηματισμός Mg_2Si “Ολοκληρώθηκε”	Σχηματισμός Mg_2Si “Δεν Ολοκληρώθηκε”
1	60	150	24	x		x
2	60	250	24	x		x
3	60	250	200	x		x
4	60	250	300	x		x
5	60	280	72	x		x
6	60	280	200	x	x	
7	60	300	0	x		x
8	60	300	6	x		x
9	60	300	24	x	x	
10	60	350	0	x		x
11	30	350	3	x		x
12	60	350	3	x	x	
13	60	370	0	x		x
14	60	400	0	x	x	
15	30	400	0	x	x	
16	60	500	0	x	x	
17	60	500	24	x	Mg_2Si και Si κορυφές	
18 [ref.165]	0	300	12	-		
19 [ref.165]	0	400	6	x	x	
20 [ref.166]	0	550	μικρή	x		x

Ο προσδιορισμός της φάσης αυτών των υλικών (SSRed) και η καθαρότητα τους πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας και πάλι PXRD. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων, ο σχηματισμός του Mg_2Si βρέθηκε να «ολοκληρώθηκε» ή «να μην ολοκληρώθηκε», όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.6. Στην περίπτωση του «ολοκληρώθηκε», τα προϊόντα είχαν μόνο τη φάση Mg_2Si . Με βάση τα αποτελέσματα του PXRD και του Πίνακα 3.6, είναι σαφές ότι:

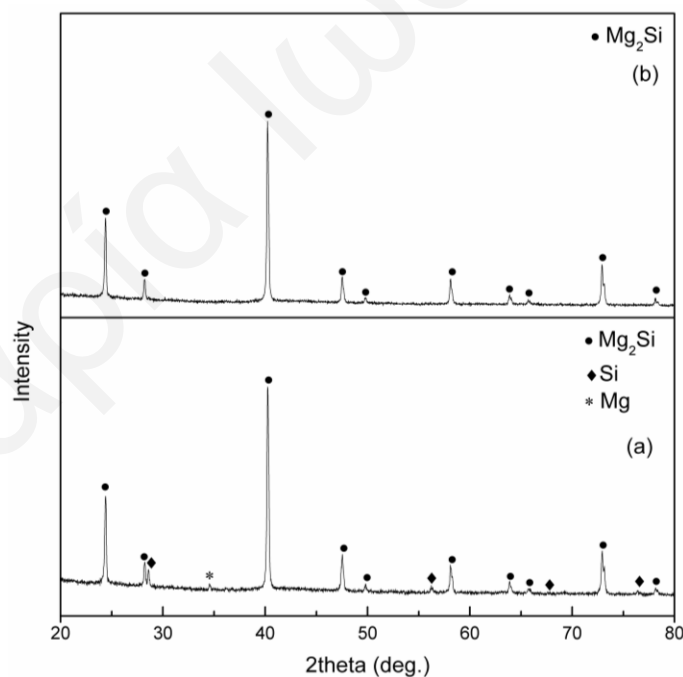
- Mg_2Si έχει σχηματισθεί ακόμα και στις χαμηλές θερμοκρασίες 150 °C.
- Η αντίδραση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να ολοκληρωθεί, όπως είναι αναμενόμενο.
- Το Mg_2Si μπορεί να σχηματίζεται ως μονοφασικό υλικό σε χαμηλές θερμοκρασίες των 280°C για 200 ώρες.

- Θέρμανση στους 250 °C για 300 ώρες δεν είναι αρκετή για τον πλήρη σχηματισμό του Mg₂Si. Θέρμανση για >300 ώρες δεν εφαρμόστηκε εφόσον θεωρήθηκε μη πρακτικό για την ανάπτυξη μιας μεθοδολογίας σύνθεσης του υλικού.
- Για υψηλότερες θερμοκρασίες, στους 500 °C, το προϊόν περιέχει Mg₂Si και μια μικρή ποσότητα Si υποδηλώνοντας ότι μικρή ποσότητα Mg μπορεί να έχει αντιδράσει με το σωλήνα χαλαζία. Ως εκ τούτου υψηλότερες θερμοκρασίες δεν συνιστώνται.
- Σε καμία περίπτωση, δεν υπάρχει πρόσμιξη MgO, που είναι μια κοινή πρόσμιξη/ακαθαρσία σε αυτό το υλικό, όπως προκύπτει από το PXRD.
- Τα υλικά που υπόκεινται σε μηχανική άλεση για διαφορετικούς χρόνους μπορεί να έχουν διαφορετικά αποτελέσματα. Για παράδειγμα, στο Σχήμα 3.18 φαίνονται τα πρότυπα ακτινογραφήματα PXRD των BMed υλικών (30 λεπτά (3.18a) και 60 λεπτά (3.18b)) μετά από θέρμανση στους 350 °C για 3 ώρες. Στην περίπτωση αυτή, στα 60-λεπτά BMed υλικά παρατηρείται μονοφασικό Mg₂Si ενώ για μικρότερη διάρκεια μηχανικής άλεσης (30 λεπτά) παρατηρείται ότι το προϊόν περιέχει και υπολείμματα από Mg και Si. Αυτό υποδηλώνει ότι η διαδικασία μηχανικής άλεσης είναι σημαντική όταν ο στόχος είναι η μείωση της θερμοκρασίας και η διάρκεια της σύνθεσης. Επιπλέον, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, δηλαδή 400 °C για μόνο 1 ώρα, και οι δύο σειρές (30 λεπτά και 60 λεπτά) έδωσαν καθαρό προϊόν του Mg₂Si με πρότυπο PXRD εντελώς ίδιο με εκείνο του Σχήματος 3.18b.
- Οι αντιδράσεις ολοκληρώθηκαν σε χαμηλότερη θερμοκρασία ή / και μικρότερη χρονική διάρκεια σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία. Το προϊόν ήταν καθαρό στους 400 °C / 0 ώρες ενώ στην αναφορά [165] (υλικό που δεν έχει υποστεί μηχανική άλεση) 6 ώρες δεν ήταν αρκετές για να ληφθεί η καθαρή φάση. Θέρμανση στους 300 °C οδηγεί στο σχηματισμό Mg₂Si σε 0 ώρες (πλήρης σχηματισμός σε 24 ώρες), σε αντίθεση με την αναφορά [165] όπου δεν υπάρχει Mg₂Si στο προϊόν μετά από 12 ώρες θέρμανσης (τα στοιχεία μόλις είχαν αντιδράσει). Στην αναφορά [166] τα στοιχεία αντέδρασαν σε υψηλές θερμοκρασίες 550 °C.

Η διαδικασία θέρμανσης των υλικών επηρέαζε και μορφολογικά αφού ο σχηματισμός Mg₂Si φάνηκε να σχετίζεται με την παρατηρούμενη disintegration - αποσύνθεση / «διάλυση» των δισκίων σε πολύ λεπτή σκόνη. Συγκεκριμένα, η αποσύνθεση παρατηρήθηκε μετά τη διαδικασία θέρμανσης σε όλα τα πειράματα που οδήγησαν σε προϊόν με απλή φάση Mg₂Si.

Όταν τα προϊόντα περιλαμβάνουν επίσης και υπολείμματα Mg και Si, η αποσύνθεση ήταν μερική και παρατηρήθηκαν μικρά κομμάτια από συμπιεσμένα δισκία. Η αντίδραση σχηματισμού του Mg_2Si αναφέρθηκε πρόσφατα να ακολουθεί ένα self-propagating (αυτο-πολλαπλασιαστικό) μηχανισμό [166] που σχετίζεται με την αποσύνθεση των δισκίων. Ωστόσο, αυτό δεν είναι η περίπτωση για όλες τις ενδομεταλλικές ενώσεις που ακολουθούν αυτό το μηχανισμό. Για παράδειγμα, στο σύστημα Al-Ni [167,168] και Fe-Al [169], το αρχικό σχήμα των δισκίων παραμένει ίδιο μετά την αυτο-πολλαπλασιαστική αντίδραση. Σύμφωνα με τους E Godlewska et al [166], η αποσύνθεση των green compacts κατά την διάρκεια της αντίδρασης συνδέεται με το αυξανόμενο πορώδες λόγω μείωσης του όγκου στην αντίδραση, καθώς και την εντατική εξάτμιση του μαγνησίου και την αρκετά υψηλή πίεση ατμών του.

Το υλικό που παρασκευάζεται στους 400 °C / 1 ώρα επιλέχθηκε και μετρήθηκαν οι Θ/Η ιδιότητες σε πυροσυσσωματωμένα δισκία. Το ακτινογράφημα, μετά από τη πυροσυσσωμάτωση ήταν ίδιο όπως και πριν υποδεικνύοντας την φάση Mg_2Si . Ωστόσο, μια μικρή κορυφή του MgO ήταν επίσης παρούσα.



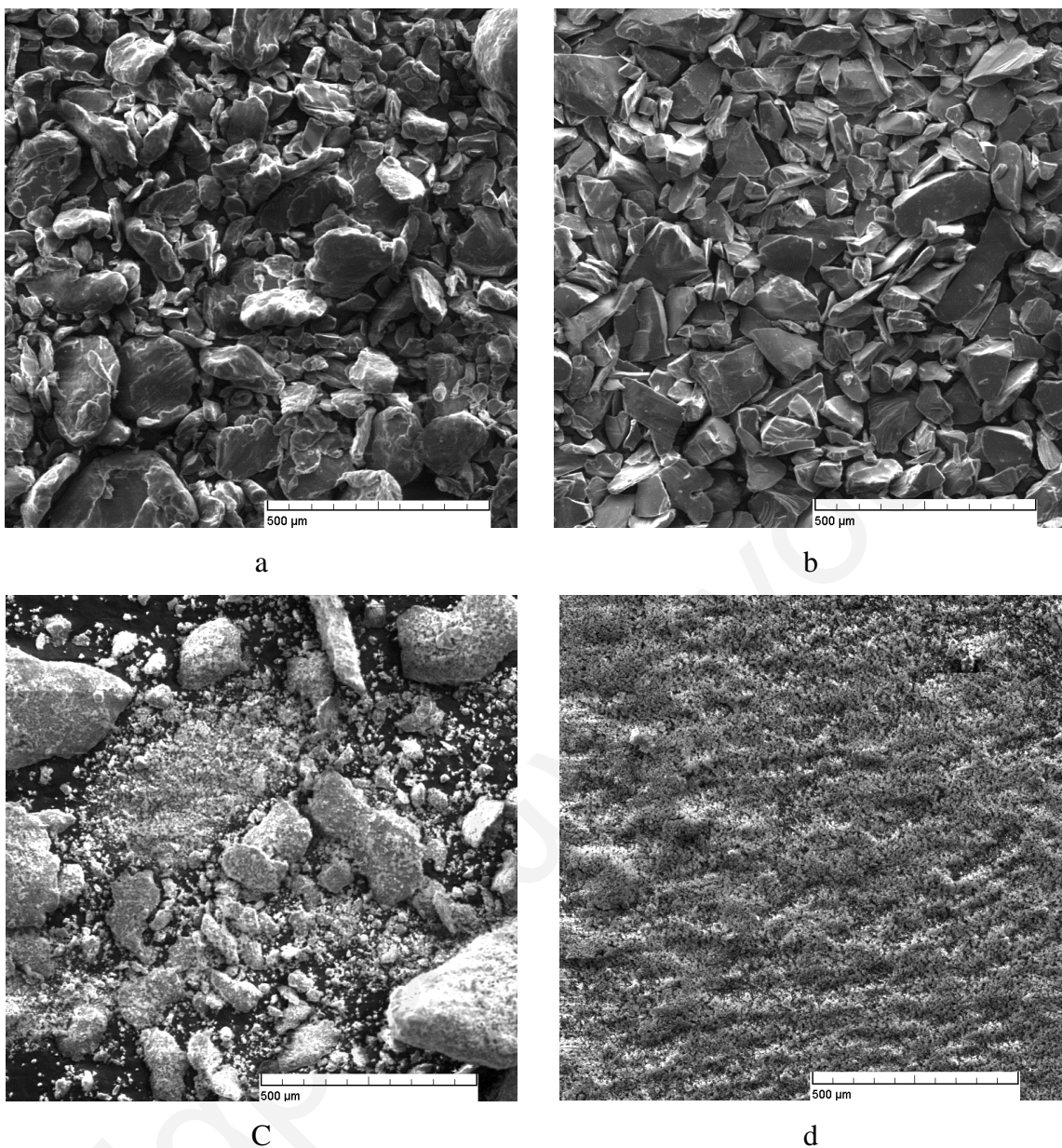
Σχήμα 3.18: Ακτινογραφήματα υλικών που υπέστησαν μηχανική άλεση 30 λεπτών (a) και 1 ώρας (b) μετά τη θέρμανση στους 350 °C για 3 ώρες.

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Φασματοσκοπία Ενεργειακής Σκέδασης Ακτίνων-Χ (EDX)

Έχοντας ως στόχο τη μελέτη των μορφολογικών χαρακτηριστικών, του μεγέθους των κόκκων πραγματοποιήθηκαν μελέτες μέσω SEM. Έπειτα, μέσω του EDS μελετήθηκε η στοιχειακή ανάλυση των υλικών, εκτιμήθηκε η στοιχειομετρία και η καθαρότητά τους.

- ***Μετά τη μηχανική άλεση (BMed)***

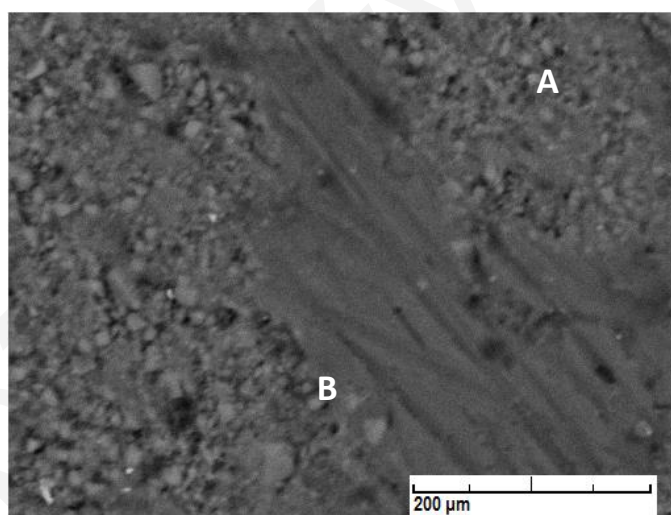
Στα Σχήματα 3.19a και 3.19b παρουσιάζονται τα αρχικά υλικά, σκόνες μαγνησίου και πυριτίου, με μεγέθη σωματιδίων $> 150 \mu\text{m}$. Μετά από 60 λεπτά μηχανικής άλεσης, παρατηρείται συσσωμάτωση των σκόνων λόγω των μαλακών σωματιδίων μαγνησίου, βλέπε Σχήμα 3.19c. Το υλικό αυτό εξακολουθεί να αποτελείται από Mg και Si, όπως φαίνεται από τα ακτινογραφήματα PXRD, επομένως δεν έχει νόημα να αναφερθούμε στο μέγεθος των σωματιδίων της σκόνης βάση αυτών των εικόνων SEM, λόγω της σημαντικά διαφορετικής μηχανικής συμπεριφοράς του Mg και του Si κατά τη διάρκεια της μηχανικής άλεσης. Η μηχανική άλεση του σκληρού πυριτίου και των μαλακών σωματιδίων μαγνησίου οδηγεί σε ένα μίγμα που αποτελείται από σωματίδια Si που ενσωματώνονται σε μία μαλακή μήτρα μαγνησίου [170].



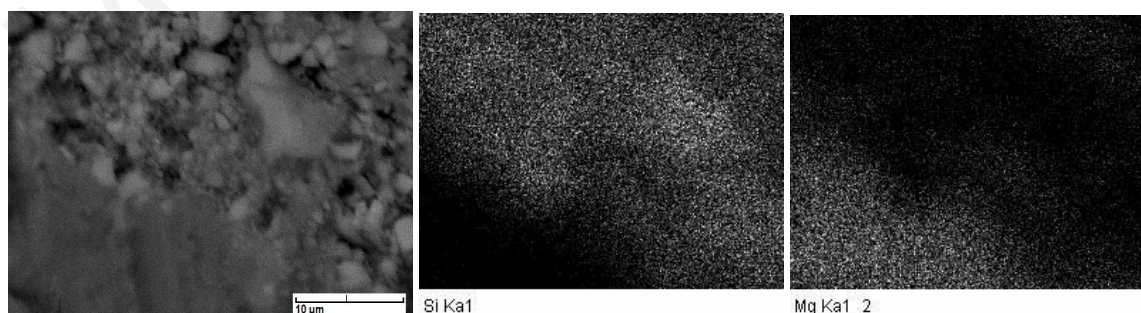
Σχήμα 3.19: Εικόνες SEM των αρχικών σκονών του μαγνησίου (a), πυριτίου (b), σκόνη BMed υλικού (60 λεπτά) (c), και η σκόνη SSRed υλικού (d).

Προκειμένου να μελετηθεί η μικροδομή των φάσεων του Mg και του Si μετά τη μηχανική άλεση, κατασκευάστηκε δισκίο με ψυχή συσσωμάτωση από BMed σκόνη. Το δισκίο λειάνθηκε/γυαλίστηκε και η εικόνα SEM φαίνεται στο Σχήμα 3.20a. Είναι σαφές ότι υπάρχουν δύο τύποι εικόνων. Ένας τύπος (περιοχή A) που αποτελείται από λεπτούς κόκκους και των δύο φάσεων (Mg και Si) και το άλλο είδος (περιοχή B) που αποτελείται από μια φάση. Μετρήσεις EDS ελήφθησαν από τις περιοχές A και B και έδειξαν ότι η περιοχή A περιέχει και τα δύο στοιχεία, Mg και Si, ενώ η περιοχή B περιέχει μόνο Mg. Στο Σχήμα 3.20b,

παρουσιάζεται η εικόνα SEM και η στοιχειακή χαρτογράφηση για το Si και το Mg έχουν δείξει και επιβεβαιώσει ότι οι φωτεινές περιοχές είναι πλούσιες σε Si (Si-rich) και οι σκοτεινές περιοχές είναι πλούσιες σε Mg (Mg-rich). Η διαδικασία λείανσης βρέθηκε να είναι ένα πολύ σημαντικό βήμα, αφού το μαλακό Mg κάλυπτε τις περιοχές Si. Επίσης, ανιχνεύθηκε μικρή ποσότητα οξυγόνου σε όλη την επιφάνεια του δισκίου. Σε τέτοιες περιπτώσεις, αναμένεται ότι το οξείδιο του μαγνησίου μπορεί να είναι παρόν, σε αντίθεση με το οξείδιο του πυριτίου, λόγω της μεγαλύτερης affinity (συγγένειας/σχέσης) του Mg για οξυγόνο [171]. Η προτίμηση του σχηματισμού του MgO παρά του SiO₂ μπορεί να εξηγηθεί από την ενέργεια Gibbs για την αντίδραση του Mg και Si με το οξυγόνο, όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 6 της αναφοράς [171]. Η αντίδραση του Mg με το οξυγόνο παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερη αρνητική ενέργεια Gibbs από εκείνη του Si με το οξυγόνο, υποδηλώνοντας ότι το Mg έχει ισχυρότερη συγγένεια για το οξυγόνο και οξειδώνεται πιο εύκολα από το Si.



(a)



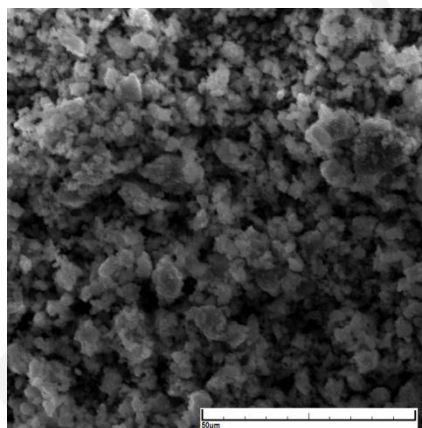
(b)

Σχήμα 3.20: (a) Εικόνα SEM και (b) εικόνα ηλεκτρονίων και χαρτογράφηση των στοιχείων Si και Mg του σφαιριδίου γίνεται από BMed σκόνη.

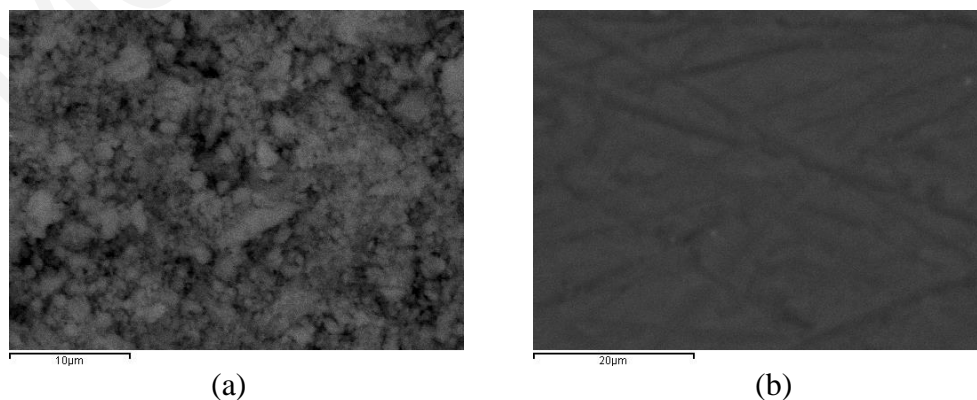
- **Μετά τη Κατεργασία Θέρμανσης**

Μετά τη θέρμανση του BMed υλικού, πολύ λεπτή σκόνη παράγεται όπως φαίνεται στα Σχήματα 3.19d και 3.21 (σε μεγαλύτερη μεγέθυνση). Η SSRed σκόνη είναι καθαρό Mg_2Si όπως επιβεβαιώνεται από μελέτες PXRD και από τα αποτελέσματα EDS και ομοιογενής όπως υποδηλώνεται από τις εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), δεξ Σχήμα 3.22a. Το μέγεθος σωματιδίων του Mg_2Si που παρασκευάζονται από τη μεθοδολογία αυτή βρέθηκε να είναι μικρότερο από 5 μm , βλέπε Σχήμα 3.21.

Εικόνες BSE μετά από την πυροσυσσωμάτωση υποδηλώνουν επίσης ομοιογενή δισκία, δεξ Εικόνα 3.22b. Αποτελέσματα EDS έδειξαν στοιχειομετρία $Mg_{1.98}Si$, ως εκ τούτου κάποια απώλεια Mg εμφανίζεται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας θέρμανσης. Αυτό δεν προκαλεί έκπληξη αφού η πυροσυσσωμάτωση έγινε σε υψηλές θερμοκρασίες των 800 °C.



Σχήμα 3.21: Εικόνα SEM της SSRed σκόνης μετά από θέρμανση BMed υλικού στους 400 °C για 1 ώρα.



Σχήμα 3.22: Εικόνες BSE από (a) SSRed υλικό (400 °C / 1 ώρα) και (b) πυροσυσσωματωμένο δισκίο.

Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (DSC)

Με στόχο τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης σχηματισμού Mg_2Si έγιναν μετρήσεις DSC. Οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε BMed δείγματα, κατά την θέρμανση από θερμοκρασία δωματίου έως $500\text{ }^{\circ}C$. Το Σχήμα 3.23 δείχνει τα θερμογράφημα για τα BMed δείγματα τόσο των 30 λεπτών όσο και των 60 λεπτών. Το θερμογράφημα ενός απλού μίγματος Mg και Si (παρασκευάστηκε σε αναλογία 2:1 χρησιμοποιώντας γουδί και γουδοχέρι για την ανάμειξη) μετρήθηκε επίσης για σύγκριση.

Το υλικό που υπέστη μηχανική άλεση παρουσιάζει δύο εξώθερμες περιοχές, μία η οποία ξεκινά στους $150\text{ }^{\circ}C$ και μία στους $350\text{ }^{\circ}C$, οι οποίες είναι σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες από αυτή που αντιστοιχεί στο σχηματισμό Mg_2Si ($500\text{ }^{\circ}C$) [91,166]. Αυτές οι κορυφές συσχετίζονται με το σχηματισμό Mg_2Si και αναφέρονται και στην αναφορά [164] για υλικά που αλέθονται. Όμως, στην περίπτωση της [164] η άλεση έχει γίνει 10 ώρες, ενώ εδώ βλέπουμε αντίστοιχο φαινόμενο να ξεκινά στους $150\text{ }^{\circ}C$. Παρόλα αυτά, το μίγμα Mg/Si δεν παρουσιάζει καμία εξώθερμη κορυφή έως τους $500\text{ }^{\circ}C$ όπως αναμενόταν σύμφωνα με τη βιβλιογραφία. Σύμφωνα με τα ακτινογράφημα PXRD και τα αποτελέσματα στο Πίνακα 3.6, καθώς και την ολοκλήρωση της αντίδρασης στους $280\text{ }^{\circ}C$, είναι σαφές ότι η χαμηλή θερμοκρασία της εξώθερμης συμπεριφοράς μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό Mg_2Si μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης. Αυτή η εξώθερμη συμπεριφορά θα μπορούσε επίσης να είναι υπεύθυνη για την διάλυση των δισκίων σε λεπτή σκόνη, δεδομένου ότι μπορεί να δημιουργήσει υψηλή πίεση ατμών για να διαλυθούν τα συμπιεσμένα δισκία [164].

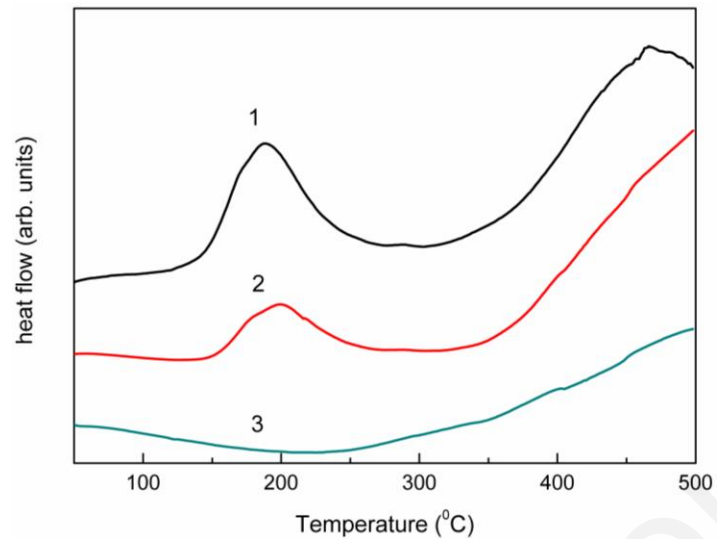
Σύμφωνα με την αναφορά [166] γίνεται λόγος για αντίδραση που ακολουθεί τον αυτο-πολλαπλασιαστικό μηχανισμό (self-propagating mechanism), εφόσον εξασφαλίζονται οι κατάλληλες συνθήκες. Σε αντίθεση με την σύνθεση των iron aluminides [169], όπου το αρχικό σχήμα τους παραμένει σχεδόν αμετάβλητο, το Mg_2Si αποσυντίθεται (disintegrates) σε λεπτή σκόνη. Έτσι, το προϊόν που ελήφθη σε μορφή λεπτής σκόνης μπορεί να σχετίζεται με τις μεταβολές όγκου κατά την διάρκεια της αντίδρασης και / ή τη σημαντική πίεση ατμών των αντιδρώντων, όπως αναφέρεται στην αναφορά [166]. Αξίζει να σημειωθεί ότι, η πίεση ατμών του μαγνησίου είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από εκείνη του πυριτίου [166], π.χ. στα σημεία τήξης τους ισούται με 361 Pa για το Mg και 4.77 Pa για το Si. Έτσι, φαίνεται ξεκάθαρα ότι η διαφορά της μεταβλητότητας είναι μεγαλύτερη για το σύστημα Mg-Si, σε σύγκριση με τα συστήματα Ni-Al ή Fe-Al, σύμφωνα με διάγραμμα της πίεσης ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας της αναφοράς για το Mg και Si και Al, Ni και Fe, δηλαδή

βασικά συστατικά/συνιστώσες των γνωστών ενδομεταλλικών φάσεων. Ο ρυθμό εξάτμισης του μαγνησίου είναι επίσης εξαιρετικά υψηλός.

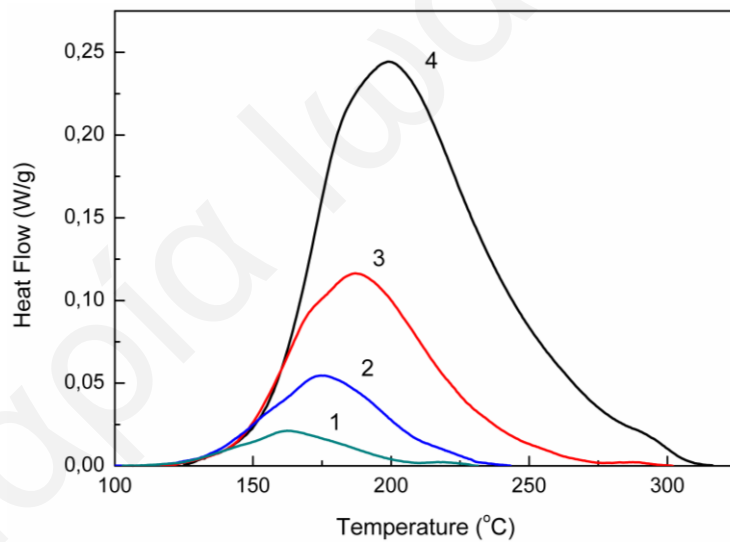
Συμπερασματικά, η αποσύνθεση (disintegration) των αρχικών compacts κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να συνδέεται με την αύξηση του πορώδους λόγω μείωσης του όγκου στην αντίδραση, την εντατική εξάτμιση του μαγνησίου και την αρκετά υψηλή πίεση ατμών του μαγνησίου. Ένας πιθανώς επιπλέον λόγος είναι η απουσία των χαμηλών σημείων τήξεως ενδιάμεσων φάσεων στο δυαδικό σύστημα Mg-Si, η οποία συνήθως διευκολύνει την αντιδραστική διάχυση και πυροσυσσωμάτωση.

Τα αποτελέσματα από τη δουλειά μας δείχνουν ότι η διαδικασία της μηχανικής άλεσης είναι υπεύθυνη για την "ώθηση" της αντίδρασης σχηματισμού Mg_2Si σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μέσω μηχανικής ενεργοποίησης. Η διαδικασία αυτή αυξάνει σημαντικά τη συγκέντρωση ατελειών στα υλικά (όπως κενές θέσεις, εξαρμόσεις (dislocations), όρια κόκκων) [145], μειώνοντας ταυτόχρονα το μέγεθος των σωματιδίων μέσω θραύσης (fracturing) των σωματιδίων της σκόνης. Συνολικά, αυτή η αντίδραση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες μπορεί να αποδοθεί στις αυξημένες ατέλειες, στο μικρότερο μέγεθος σωματιδίων καθώς και στη στενή επαφή και τη μικρή απόσταση διάχυσης μεταξύ Mg και Si σύνθετων σωματιδίων που παράγονται από τη διαδικασία άλεσης. Αυτή η αντίδραση συμβαίνει όταν μικρής διάρκειας διαδικασία μηχανικής άλεσης εφαρμόζεται για μικρό χρονικό διάστημα 30 λεπτών, που είναι πολύ μικρότερη από αυτές που έχουν αναφερθεί στο παρελθόν [91].

Για να επιτευχθεί βαθύτερη κατανόηση αυτής της αντίδρασης, η κινητική μελέτη ήταν αναγκαία έτσι ώστε να προσδιοριστεί η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης. Για το λόγο αυτό, τα δείγματα θερμάνθηκαν με διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.24. Είναι σαφές από τα διαγράμματα ότι πρόκειται για μία πολύπλοκη εξώθερμη περιοχή που αποτελείται από τουλάχιστον τρεις αλληλεπικαλυπτόμενες κορυφές ξεκινώντας στους $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ για ρυθμό 10 K/min . Η τρίτη είναι μια πολύ μικρή κορυφή στους $\sim 290\text{ }^{\circ}\text{C}$ για ρυθμό 10 K/min .



Σχήμα 3.23: Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας με ρυθμό θέρμανσης 5 °C/λεπτό για BMed δείγματα (1: 60 λεπτά, 2: 30 λεπτά) και MMed δείγμα (3).



Σχήμα 3.24: Ροή θερμότητας συναρτήσει της θερμοκρασίας για διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης 1: 1 K/min, 2: 2.5 K/min, 3: 5 K/min, 4: 10 K/min.

Το ποσοστό μετατροπής (transformation rate) κατά την αντίδραση στερεάς κατάστασης θεωρείται γενικά ως το γινόμενο δύο συναρτήσεων: η μία είναι ανάλογη μόνο με την θερμοκρασία T και η άλλη είναι ανάλογη μόνο με το κλάσμα μετασχηματισμού α [172]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad , \quad (3.5)$$

όπου α είναι ο βαθμός μετατροπής, T η θερμοκρασία και $f(\alpha)$ η συνάρτηση μετατροπής (μοντέλο αντίδρασης). $k(T)$ είναι συνάρτηση εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία η οποία δίνεται από την εξίσωση Arrhenius, έτσι ώστε η Σχέση 3.5 να πάρει τη πιο κάτω μορφή:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad , \quad (3.6)$$

με A να είναι ένας προ-εκθετικός συντελεστής, E η ενέργεια ενεργοποίησης και R η σταθερά του αερίου.

Δεδομένου ότι το σχήμα της κορυφής είναι πολύπλοκο, χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μέθοδοι για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης. Κάθε μέθοδος έχει διαφορετικό ποσοστό σφάλματος, ως εκ τούτου, η χρήση περισσότερων από μία μεθόδους μπορεί να δώσει ένα εύρος τιμών για την ενέργεια ενεργοποίησης σε κάθε συγκεκριμένη τιμή του α .

Για τον προσδιορισμό της ενέργειας ενεργοποίησης μέσω πολλαπλών ρυθμών θέρμανσης, χρησιμοποιήθηκαν οι ισομετατροπικοί (isoconversional) μέθοδοι. Η ισομετατροπική μέθοδος είναι στην πραγματικότητα, μία μέθοδος «ελεύθερου μοντέλου» [173] η οποία υποθέτει ότι η συνάρτηση μετατροπής $f(\alpha)$ δεν αλλάζει με τη μεταβολή του ρυθμού θέρμανσης για όλες τις τιμές του α . Περιλαμβάνει τη μέτρηση των θερμοκρασιών που αντιστοιχούν σε σταθερές τιμές του α από πειράματα σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης β [174]. Οι ισομετατροπικοί μέθοδοι θεωρούνται ότι δίνουν ακριβείς τιμές της ενέργειας ενεργοποίησης [175] και δύο από αυτές χρησιμοποιούνται.

Η μέθοδος Ozawa-Flynn-Wall (OFW) [176-178] περιλαμβάνει τη μέτρηση της θερμοκρασίας T , που αντιστοιχεί σε μια σταθερή τιμή του βαθμού μετατροπής α , από τα πειράματα σε διαφορετικούς ρυθμούς θέρμανσης β . Η OFW μέθοδος βασίζεται στην ακόλουθη σχέση:

$$\ln \beta = -1.0516 \frac{E}{RT} + const \quad , \quad (3.7)$$

Η μορφή της γραφικής παράστασης $\ln \beta$ συναρτήσει του $\frac{1}{T}$ δίνει την κλίση $-1.0516 \frac{E}{R}$, από την οποία η ενέργεια ενεργοποίησης έχει υπολογισθεί. Εάν η προσδιορισθείσα ενέργεια ενεργοποίησης είναι η ίδια για τις διάφορες τιμές του α , μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα με βεβαιότητα για την ύπαρξη μιας αντίδρασης ενός σταδίου. Αντίθετα, η αλλαγή του E με

αυξανόμενο βαθμό μετατροπής είναι μια ένδειξη ενός σύνθετου μηχανισμού αντίδρασης, που ακυρώνει το διαχωρισμό των μεταβλητών που εμπλέκονται στην ανάλυση OFW [179]. Η πολυπλοκότητα αυτή είναι σημαντική, ειδικά στην περίπτωση που η συνολική αντίδραση περιλαμβάνει ανταγωνιστικούς μηχανισμούς.

Η μέθοδος Friedman [180] είναι η δεύτερη ισομετατροπική μέθοδος που βασίζεται στην Σχέση 3.6 που οδηγεί σε:

$$\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A + \ln f(\alpha) - \frac{E}{RT} \quad , \quad (3.8)$$

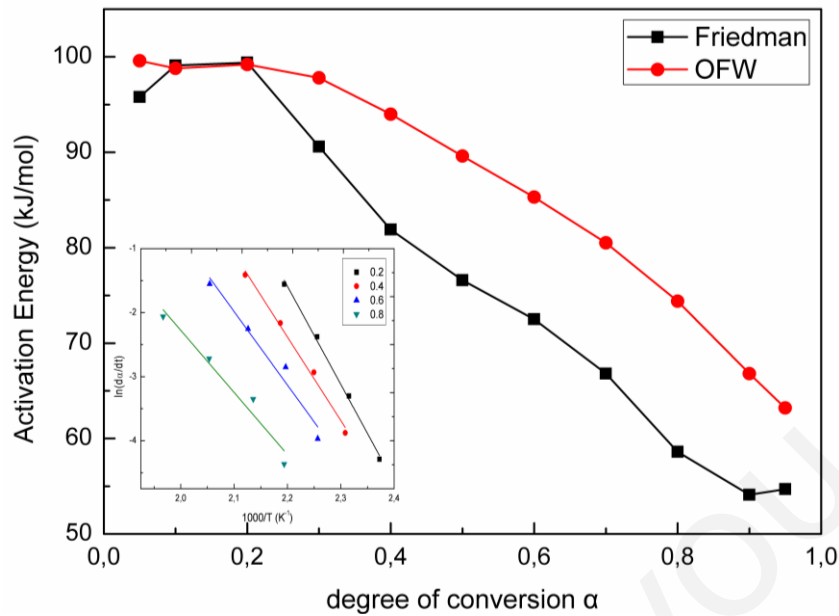
Για τη σταθερά α , η μορφή της γραφικής παράστασης $\ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right)$ συναρτήσει του $\frac{1}{T}$ λαμβάνεται από τις καμπύλες που καταγράφονται σε διάφορους ρυθμούς θέρμανσης, και θα πρέπει να είναι μια ευθεία γραμμή της οποίας η κλίση μας δίνει την τιμή του E . Είναι προφανές ότι από την Σχέση 3.8 εάν η συνάρτηση $f(\alpha)$ είναι σταθερή για συγκεκριμένη τιμή του α , τότε το άθροισμα $\ln A + \ln f(\alpha)$ είναι επίσης σταθερό.

Η μέθοδος Friedman χρησιμοποιήθηκε για τη γραφική παράσταση $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ συναρτήσει του $\frac{1}{T}$ για σταθερή τιμή α και υπολογίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης, δες το ένθετο στο

Σχήμα 3.25. Στο Σχήμα 3.25 παρουσιάζεται η εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης για τις διαφορετικές τιμές μετατροπής. Είναι προφανές ότι η E παρουσιάζει μια μονότονη μείωση σχεδόν σε ολόκληρη την περιοχή του α . Αυτό το είδος της εξάρτησης είναι μια ένδειξη ότι περισσότεροι από ένα κινητικό μηχανισμό πρέπει να χρησιμοποιείται για την κινητική περιγραφή αυτής της αντίδρασης ή, όπως έχουμε αναφέρει προηγουμένως, η υπολογιζόμενη ενέργεια ενεργοποίησης εξαρτάται από την αλληλοεπικάλυψη των κορυφών. Για το λόγο αυτό, οι υπολογιζόμενες τιμές αφορούν την ενέργεια ενεργοποίησης. Οι διαφορές στις τιμές των E υπολογίζονται από τις μεθόδους OFW και Friedman που μπορούν να εξηγηθούν από ένα συστηματικό σφάλμα λόγω improper integration (ακατάλληλης ολοκλήρωσης). Η μέθοδος Friedman χρησιμοποιεί instantaneous rate values being (τιμές στιγμιαίου ρυθμού), ως εκ τούτου, είναι πολύ ευαίσθητοι στον πειραματικό θόρυβο. Με τη μέθοδο OFW, η εξίσωση που χρησιμοποιείται προέρχεται υποθέτοντας σταθερή ενέργεια ενεργοποίησης. Στη περίπτωση που η E ποικίλλει με το α , εισάγεται ένα σφάλμα και υπολογίζεται από σύγκριση με τα αποτελέσματα Friedman [181]. Ο υπολογισμός της ενέργειας ενεργοποίησης

χρησιμοποιώντας περισσότερες από μία ισομετατροπικές μεθόδους μπορεί να δώσει μια περιοχή τιμών για κάθε συγκεκριμένη τιμή του α , όπου μπορούν να βρεθούν οι τιμές του E .

Η ενέργεια ενεργοποίησης για το σχηματισμό Mg_2Si ποικίλλει ανάλογα με τη μέθοδο παρασκευής. Λαμβάνοντας υπόψη τις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε στερεά κατάσταση, υπάρχουν αρκετές αναφορές που χρησιμοποιούνται για λόγους σύγκρισης. Σύνθεση Mg_2Si μέσω μηχανικής κραμάτωσης χρησιμοποιώντας στεατικό οξύ ως παράγοντα ελέγχου της διαδικασίας (PCA) εμφανίστηκε στους $527\text{ }^\circ\text{C}$ με ενέργεια ενεργοποίησης 215 kJ/mol [171]. Για μία άλλη, συνθετική μέθοδο στην οποία χρησιμοποιείται επίσης η διαδικασία της υγρής μηχανικής άλεσης, τα υλικά παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με αυτή την εργασία μας και η ενέργεια ενεργοποίησης που υπολογίστηκε είναι $77\text{-}91\text{ kJ/mol}$ στους $>200\text{ }^\circ\text{C}$ [91]. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν σε πολύ υψηλότερους χρόνους μηχανικής άλεσης (20-70 ώρες) από εκείνες που παρουσιάζονται εδώ (ξηρή μηχανική άλεση για 0.5-1 ώρα), όπου οι θερμοκρασίες που μελετήθηκαν είναι επίσης χαμηλότερες (κορυφή στους $<200\text{ }^\circ\text{C}$). Για τα υλικά που δεν υπέστησαν μηχανική άλεση, η ενέργεια ενεργοποίησης έχει εκτιμηθεί ως 190 kJ/mol για την αντίδραση που συνέβη στους $470\text{-}540\text{ }^\circ\text{C}$ [91] και 136 kJ/mol για τα thermally exploded elements (θερμικά «διαλυμένα» στοιχεία) στους $370\text{ }^\circ\text{C}$ και 206 kJ/mol στους $500\text{ }^\circ\text{C}$ [182]. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, υπάρχει μια ξεκάθαρη σύνδεση μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης και της μεθόδου παρασκευής. Οι αναφερόμενες ενέργειες ενεργοποίησης βρίσκονται σε δύο εύρη τα οποία επίσης σχετίζονται με την θερμοκρασία όπου ο μετασχηματισμός λαμβάνει χώρα. Η χαμηλότερη ενέργεια ενεργοποίησης μετατοπίζει το μετασχηματισμό σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ οι τιμές είναι υψηλότερες για τις κορυφές που εμφανίζονται σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Από την άλλη πλευρά, όταν εφαρμόζεται μηχανική άλεση, είναι δυνατή η αντίδραση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Η εφαρμογή των ισομετατροπικών μεθόδων μας επιτρέπει να συσχετίσουμε την ενέργεια ενεργοποίησης όχι μόνο στην κορυφή, αλλά και σε ολόκληρη την περιοχή μετασχηματισμού.



Σχήμα 3.25: Η εξάρτηση της ενέργειας ενεργοποίησης συναρτήσει του βαθμός μετατροπής.

Ένθετο: $\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)$ συναρτήσει του $\frac{1}{T}$ για τον ίδιο βαθμό μετατροπής α .

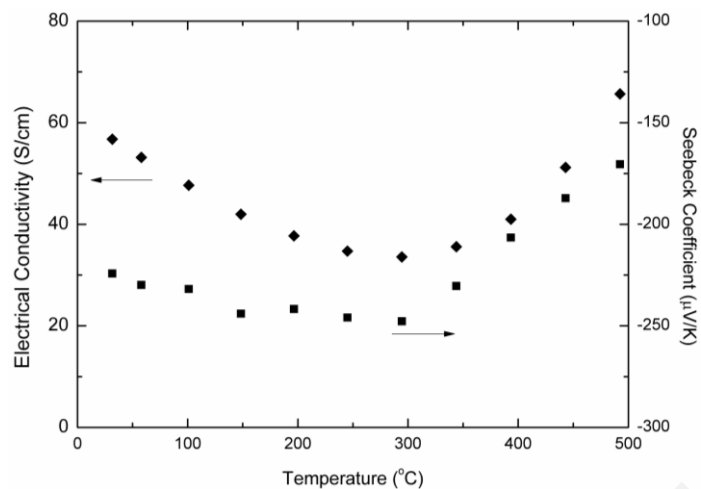
Θ/Η Ιδιότητες

Ο Πίνακας 3.7 δείχνει τις ιδιότητες του αναπτυσσόμενου Mg_2Si σε θερμοκρασία δωματίου, εξαιρετικά υψηλής πυκνότητας (βλέπε ενότητα 2.2.1), σε σύγκριση με δεδομένα από τη βιβλιογραφία για δείγματα που παρασκευάζονται από διαφορετικές μεθόδους. Το πρόσημο του συντελεστή Hall είναι αρνητικό, υποδηλώνοντας ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα οφείλεται κυρίως σε ηλεκτρόνια [10,165]. Η συγκέντρωση φορέων, στα δείγματα που αναπτύχθηκαν στη παρούσα διατριβή, είναι υψηλότερη από τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Αυτό μπορεί να προκύψει από τις διαφορές στη στοιχειομετρία, τη χημική καθαρότητα και το μέγεθος των σωματιδίων που αποτελούν τα δείγματα [183].

Πίνακας 3.7: Ο συντελεστής Hall (R_H), η συγκέντρωση φορέων (n) και ευκινησία φορέων (μ) του αναπτυσσόμενου Mg_2Si σε θερμοκρασία δωματίου, σε σύγκριση με δεδομένα από τη βιβλιογραφία, για δείγματα που παρασκευάζονται από διαφορετικές μεθόδους.

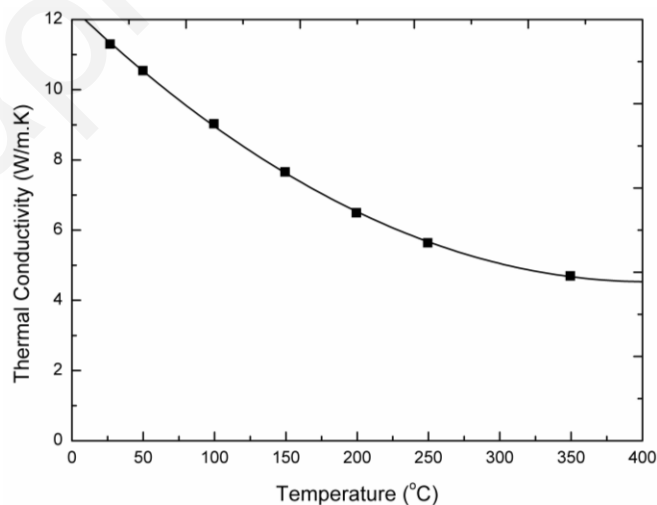
Μέθοδος Παρασκευής	R_H (cm^3C^{-1})	n (cm^{-3})	μ ($cm^2V^{-1}s^{-1}$)	Αναφορά
Low Temperature Synthesis	-2.78	2.2×10^{18}	162	This work
Solid State Reaction	-210.7	3.0×10^{16}	104	Lee et al. [165]
Mechanical Alloying and Hot Press	-26.3	2.4×10^{17}	48	Kim et al. [184]
Spark Plasma Sintering	-14.5	4.3×10^{17}	204	Tani et al. [10]
Vertical Bridgman Growth	-7.4	8.4×10^{17}	176	Akasaka et al. [12]

Το Σχήμα 3.26 δείχνει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του συντελεστή Seebeck του πυροσυσσωματωμένου δισκίου Mg_2Si που παρασκευάστηκε από θέρμανση αλεσμένου δείγματος Mg / Si στους $400 \text{ }^\circ C / 1 \text{ } \mu\alpha\rho\alpha$. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, πάνω από $300 \text{ }^\circ C$, και αυτό είναι σε συμφωνία με τη συμπεριφορά του ενδογενούς ημιαγωγού Mg_2Si που έχει συζητηθεί αλλού [10]. Η ενδογενής αγωγιμότητα λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους $300 \text{ }^\circ C$, λόγω του χάσματος των 0.77 eV [185]. Εν τούτοις, σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, η θερμοκρασιακή εξάρτηση και του συντελεστή Seebeck και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, υποδηλώνει σχετικά υψηλότερη συγκέντρωση φορέων σε σύγκριση με τη βιβλιογραφία. Ο συντελεστής Seebeck είναι σχεδόν επίπεδος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Οι τιμές τόσο της ηλεκτρικής αγωγιμότητας όσο και του συντελεστή Seebeck, υποδηλώνουν υψηλότερη συγκέντρωση φορέων από άλλες αναφορές [10,165] και είναι σε συμφωνία με τα αποτελέσματα του φαινομένου Hall στον Πίνακα 3.7.



Σχήμα 3.26: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή Seebeck και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Το Σχήμα 3.27 παρουσιάζει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας του πυροσυσσωματωμένου δισκίου Mg_2Si . Η τιμή του υψηλής πυκνότητας πυροσυσσωματωμένου δισκίου σε θερμοκρασία δωματίου βρέθηκε να είναι 11.3 W/mK και είναι σε συμφωνία με άλλες αναφερθείσες τιμές για δισκία παρόμοιας πυκνότητας [10,105]. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση ακολουθεί την τυπική τάση για τα Θ/Η υλικά και μειώνεται με τη θερμοκρασία στο εύρος των $25\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$.



Σχήμα 3.27: Η θερμική αγωγιμότητα του πυροσυσσωματωμένου SSRed- Mg_2Si .

3.2.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συμπερασματικά, προτείνεται μια μεθοδολογία σύνθεσης που περιλαμβάνει μία συνδυασμένη διαδικασία για την σύνθεση Mg_2Si . Αυτή η συνθετική πορεία αποτελείται από τα εξής βήματα:

- τη μηχανική άλεση, με στόχο τη καλή ανάμιξη και τη δημιουργία πολύ λεπτόκοκκων σκονών που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ως αρχικά υλικά,
- τη κατασκευή δισκίων με ψυχρή συσσωμάτωση, για καλή επαφή των κόκκων μεταξύ τους και βελτίωση του μηχανισμού διάχυσης, η οποία ακολουθείται από τη διαδικασία θέρμανσης, ώστε να προκληθεί η αντίδραση στερεάς κατάστασης, και
- τη κατασκευή δισκίων με πυροσυσσωμάτωση, στις σκόνες που προέκυψαν από τη θερμική κατεργασία, για τη παρασκευή υψηλής πυκνότητας δισκίων, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για τις μετρήσεις των Θ/Η ιδιοτήτων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η διαδικασία της μηχανικής άλεσης βρέθηκε να είναι ζωτικής σημασίας για το γεγονός ότι το Mg_2Si σχηματίζεται μερικώς σε χαμηλές θερμοκρασίες των $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ ως μονοφασικό υλικό. Αυτή η μετατόπιση της αντίδρασης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες αποδίδεται στην αυξημένη συγκέντρωση ατελειών, στο μικρότερο μέγεθος σωματιδίων καθώς και στη στενή επαφή και στη μικρή απόσταση διάχυσης μεταξύ των σύνθετων σωματιδίων Mg και Si που παράγονται από την διαδικασία της μηχανικής άλεσης. Το προφίλ της σύνθεσης του Mg_2Si μπορεί να επιλεγεί με βάση μία διαδικασία βελτιστοποίησης η οποία περιλαμβάνει επιλογές σε σχέση με το χρόνο και τη θερμοκρασία για κάθε χρήστη. Η σύνθεση στους $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ έχει μελετηθεί περαιτέρω ως η βέλτιστη διαδικασία βάσει τόσο της ελάχιστης θερμοκρασίας όσο και του ελάχιστου χρόνου σύνθεσης. Να σημειώσουμε ότι τα δισκία μετά την πυροσυσσωμάτωση είχαν τις φάσεις Mg_2Si και MgO . Η ενέργεια ενεργοποίησης του σχηματισμού Mg_2Si υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τις ισομετατροπικές μεθόδους Ozawa και Friedman και εξαρτάται από τις διαφορετικές τιμές μετατροπής. Αυτό το είδος εξάρτησης είναι ένδειξη ενός σύνθετου μετασχηματισμού. Οι Θ/Η ιδιότητες ήταν σε συμφωνία με αυτές που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία, με υψηλότερη συγκέντρωση των φορέων. Η παρασκευή υλικών Mg_2Si με προσμείξεις παρουσιάζονται στο επόμενο υποκεφάλαιο με στόχο να φτάσουμε σε ενώσεις με υψηλές τιμές ZT οι οποίες παρασκευάζονται σε χαμηλές θερμοκρασίες μέσω συνδυασμού της μηχανικής άλεσης και της διαδικασίας θέρμανσης.

3.3 Βελτίωση Θ/Η Ιδιοτήτων υλικών Mg_2Si με πρόσμιξη Sb και Bi

Στόχος αυτής της ενότητας είναι να παρασκευάσουμε Mg_2Si με πρόσμιξη Sb - και Bi -προκειμένου να βελτιωθούν οι Θ/H ιδιότητές τους, κυρίως μέσω της εισαγωγής των δοτών που προκαλούν αύξηση του συντελεστή Θ/H ισχύος. Έτσι, έχουν παρασκευασθεί ενώσεις Mg_2Si με πρόσμιξη Sb και Bi μέσω μικρής διάρκειας μηχανική άλεση και αντίδρασης στερεάς κατάστασης. Μελετήθηκε επίσης και η επίδραση περίσσειας Mg στα συστήματα αυτά, με στόχο την περαιτέρω βελτίωση των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων. Οι δομικές τροποποιήσεις έχουν μελετηθεί με PXRD και SEM / EDS. Δισκία υψηλής πυκνότητας $Mg_2Si_{1-y}Sb_y$ ($0 \leq y \leq 0.04$), $Mg_{2+\delta}Si_{0.985}Sb_{0.015}$ ($\delta=0.04$ και 0.08) αλλά και $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$), $Mg_{2+\delta}Si_{0.975}Bi_{0.025}$ ($\delta=0.04$, 0.06 και 0.12) έχουν κατασκευαστεί μέσω πυροσυσσωμάτωσης με μονοαξονική πίεση σε υψηλές θερμοκρασίες και μελετήθηκαν ο συντελεστής Seebeck, η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα καθώς και η συγκέντρωση φορέων ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του Sb και Bi , αντίστοιχα.

3.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα εμπορικά διαθέσιμα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία είναι: α) σκόνη μαγνησίου, β) σκόνη πυριτίου και γ) σφαιρίδια αντιμονίου ή πολυκρυσταλλικά κομμάτια βισμούθιου, (puratronic, 99.999%). Όλοι οι χειρισμοί διεξήχθησαν σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (Mbraun), υπό Ar .

Έτσι, τα αρχικά υλικά υπέστησαν μηχανική άλεση, ανάλογα με το υπο-μελέτη σύστημα σε στοιχειομετρίες $Mg_2Si_{1-y}Sb_y$ ($0 \leq y \leq 0.04$), $Mg_{2+\delta}Si_{0.985}Sb_{0.015}$ ($\delta=0.04$ και 0.08) και $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$), $Mg_{2+\delta}Si_{0.975}Bi_{0.025}$ ($\delta=0.04$, 0.06 και 0.12), σύμφωνα με ότι αναφέρθηκε στην ενότητα 2.2.1. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή τη δουλειά παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8. Ακολούθως, το υλικό εξετάστηκε μετά τη διαδικασία της μηχανικής άλεσης και πριν από την περαιτέρω θερμική επεξεργασία. Έπειτα, μετά τη μηχανική άλεση, οι σκόνες χρησιμοποιούνται για τη κατασκευή δισκίων με ψυχρή συσσωμάτωση και ακολούθως υπέστησαν δύο στάδια θερμικής κατεργασίας, σε θερμοκρασίες 400 και $600^\circ C$ για 1 ώρα (χρόνος στη μέγιστη θερμοκρασία), σύμφωνα με ότι περιγράφηκε στην ενότητα 2.2.1. Το υλικό εξετάστηκε και μετά από τη θερμική επεξεργασία. Τέλος, πραγματοποιήθηκε η κατασκευή πυροσυσσωματωμένων δισκίων (ενότητα 2.2.1), μέσω μονοαξονικού συστήματος υψηλών θερμοκρασιών, στα οποία και εκτελέστηκαν οι Θ/H ιδιότητες (ενότητα 2.3.2), οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.9. Οι παράμετροι παρασκευής των πυροσυσσωματωμένων δισκίων φαίνονται στον Πίνακα 3.8. Επίσης,

πραγματοποιήθηκε ο δομικός χαρακτηρισμός και η στοιχειακή ανάλυση αυτών των υλικών μέσω των PXRD και SEM / EDS, αντίστοιχα, σύμφωνα με την ενότητα 2.3.1. Επιπρόσθετα, τα δεδομένα από το PXRD προσαρμόστηκαν χρησιμοποιώντας το λογισμικό FullProf Suite ToolBar (ενότητα 2.3.1) και προσδιορίστηκαν οι παράμετροι πλέγματος. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ανακλαστικότητας IR και μ-IR (βλέπε ενότητα 2.3.1) για να διερευνηθεί τόσο η ομοιογένεια των δειγμάτων όσο και να υπολογιστεί η συγκέντρωση φορέων τους (Πίνακας 3.9).

Πίνακα 3.8: Παράμετροι που λήφθηκαν υπόψη κατά τη διάρκεια της Μηχανικής Άλεσης, της παρασκευής δισκίων τόσο μέσω ψυχρής συσσωμάτωσης όσο και μέσω πυροσυσσωμάτωσης.

Είδος Παραμέτρων	Εφαρμοζόμενη / Υλοποιήσιμη Παράμετρος
<i>Είδος Μπαλών & Δοχείου Μηχανικής Άλεσης</i>	Ανοξείδωτος χάλυβας
<i>Διάμετρος / Μέγεθος Μπαλών</i>	10 mm
<i>Ταχύτητα Μηχανικής Άλεσης</i>	300 rpm
<i>Ball-to-material ratio (λόγος της μάζας μπαλών προς τη μάζα του υλικού)</i>	23:1
<i>Συνολική Χρονική Διάρκεια Μηχανικής Άλεσης</i>	60 λεπτά
<i>Διακοπή Μηχανικής Άλεσης</i>	κάθε 15 λεπτά / για 5 λεπτά (για αποφυγή θέρμανσης)
<i>Δισκία με ψυχρή συσσωμάτωση</i>	Διάμετρος=10mm / P=0.5GPa / t=15 λεπτά
<i>Πυροσυσσωματωμένα Δισκία</i>	Διάμετρος=10mm / T=860 °C / t=60 λεπτά / P=80 MPa

Πίνακας 3.9: Σύνθεση, τύπος αγωγιμότητας, συγκέντρωση φορέων, συντελεστής Seebeck, ευκινησία ηλεκτρονίων, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου για το Mg_2Si με προσμίξεις Sb ($Mg_2Si_{1-y}Sb_y$, $0 \leq y \leq 0.04$) στους 300K.

Σύσταση	Τύπος αγωγιμότητας	Συγκέντρωση Φορέων (cm^{-3})	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/cm)	Ευκινησία Ηλεκτρονίων (cm^2/Vs)	Συντελεστής Seebeck ($\mu V/K$)	Θερμική Αγωγιμότητα ($W/m \cdot K$)
Mg_2Si	n	2.24×10^{18}	56.8	158.5	-224.0	11.17
$Mg_2Si_{0.99}Sb_{0.01}$	n	1.85×10^{20}	1717	58.0	-63.5	7.81
$Mg_2Si_{0.985}Sb_{0.015}$	n	2.38×10^{20}	2923	76.7	-70.2	7.86
$Mg_{2.04}Si_{0.985}Sb_{0.015}$	n	2.34×10^{20}	2583	68.9	-65.2	7.68
$Mg_{2.08}Si_{0.985}Sb_{0.015}$	n	2.45×10^{20}	2099	53.5	-63.5	7.98
$Mg_2Si_{0.98}Sb_{0.02}$	n	2.48×10^{20}	2850	71.8	-62.6	8.53
$Mg_2Si_{0.97}Sb_{0.03}$	n	2.78×10^{20}	2510	56.5	-52.0	8.55
$Mg_2Si_{0.96}Sb_{0.04}$	n	1.85×10^{20}	2830	65.7	-51.7	7.13

3.3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

• Σύστημα Mg_2Si με πρόσμιξη Sb

Σύνθεση και Περίθλαση ακτίνων-X κόνεως (PXRD)

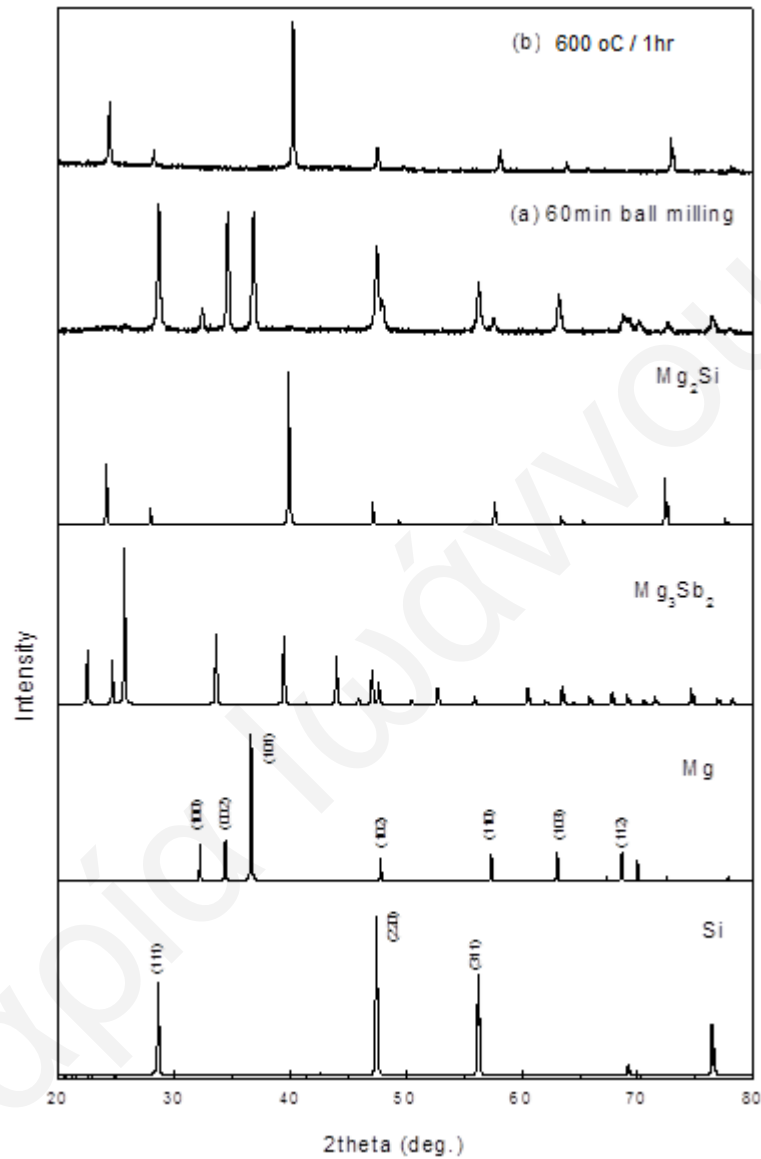
Η σύνθεση έγινε όπως περιγράφηκε στη παράγραφο 3.2.2 (Μετά τη Μηχανική Άλεση). Οι διαφορές εδώ είναι ότι: (1) η μηχανική άλεση περιορίστηκε μόνο στα 60 λεπτά με στόχο να αποφευχθεί ο σχηματισμός Mg_2Si σε αυτό το βήμα, όπως συζητήθηκε στο υποκεφάλαιο 3.2 [164,186] και (2) προσθέσαμε και ένα δεύτερο στάδιο θέρμανσης ($600^\circ C$) λόγω της δημιουργίας της ενώσης Sb_2Mg_3 κατά το πρώτο στάδιο θέρμανσης ($400^\circ C$). Έτσι, με την ολοκλήρωση και του δεύτερου σταδίου έχει σχηματιστεί Mg_2Si χωρίς την παρουσία Sb_2Mg_3 .

Το Σχήμα 3.28a δείχνει τα ακτινογραφήματα PXRD των υλικών που υπέστησαν μηχανική άλεση για 60 λεπτά. Ταυτοποιήθηκαν οι κορυφές των Mg και Si αλλά και του Sb_2Mg_3 (σε μικρή ποσότητα), μετά από τη μηχανική άλεση, και δεν υπάρχουν κορυφές περίθλασης της ένωσης Mg_2Si . Έπειτα, έγινε ταυτοποίηση των φάσεων στο υλικό μετά το δεύτερο στάδιο της θερμικής κατεργασίας, το οποίο παρουσιάζει μόνο τη φάση του Mg_2Si , δεξ Σχήμα 3.28b για το υλικό μετά από θέρμανση στους 600 °C για 1 ώρα. Τα ακτινογραφήματα PXRD μετά από τη θέρμανση, καθώς και μετά από τη πυροσυσσωμάτωση ήταν όμοια με μόνη διαφορά την ύπαρξη μικρής ποσότητας MgO μετά την πυροσυσσωμάτωση. Η παρουσία του MgO , είναι συνηθισμένο να εμφανίζεται στο υλικό αυτό και πρακτικά είναι δύσκολο να αποφεύγεται [166,186]. Να σημειώσουμε ότι αναπόφευκτα κάποια από τα βήματα της σύνθεσης, λόγω δυσκολιών, π.χ. η παρασκευή του δισκίου μέσω ψυχρής συσσωμάτωσης, και μεν η σκόνη φορτώθηκε στη μήτρα στο εσωτερικό του glove box, όμως η εφαρμογή και η παραμονή της πίεσης γίνονταν εκτός glove box λόγω της πειραματικής διάταξης της πρέσας, με αποτέλεσμα μικρή ποσότητα MgO , που παρατηρείται στο PXRD, να αποδίδεται στην παρουσία οξυγόνου κατά τη διάρκεια της ψυχρής συσσωμάτωσης, στην έκθεση των δειγμάτων στον αέρα κατά το κόψιμό τους και την τοποθέτησή τους στα crucibles καθώς ακόμη και κατά τη διάρκεια της τοποθέτησή τους στη γραμμή κενού για το σφράγισμα του σωλήνα χαλαζία, ο οποίος θα υποστεί στη συνέχεια θερμική κατεργασία. Επίσης, δεν μπορεί να αποκλειστεί και η οξείδωση του Mg_2Si λόγω της διαδικασίας της πυροσυσσωμάτωσης στους 860 °C ή στο γεγονός ότι η μήτρα από γραφίτη είναι πορώδης με αποτέλεσμα να περικλείει ενδεχομένως οξυγόνο και κατά τη διάρκεια της πυροσυσσωμάτωσης να το αποβάλλει. Τέλος, η ύπαρξη του οξειδίου σε μικρή συγκέντρωση δεν μπορεί να αποκλεισθεί και λόγω λείανσης των πυροσυσσωματωμένων δισκίων για τις μελέτες SEM/EDX.

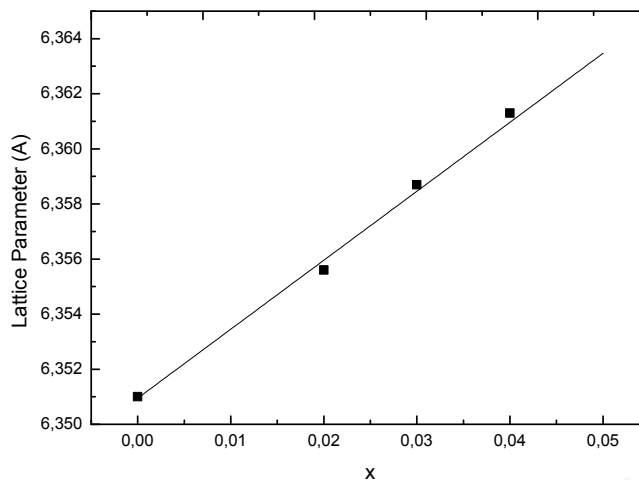
Στο Σχήμα 3.29 παρουσιάζεται η μεταβολή της παραμέτρου πλέγματος για το Mg_2Si με πρόσμιξη Sb. Η παράμετρος πλέγματος αυξάνεται με τη συγκέντρωση του Sb. Καθώς η ατομική ακτίνα του Sb είναι μεγαλύτερη από εκείνη του Si, από αντικατάσταση (substituting) Sb για το Si, η παράμετρος πλέγματος αυξάνει μονότονα, και αυτό είναι μια ένδειξη της επιτυχημένης αντικατάστασης του Si από Sb.

Η διαδικασία θέρμανσης των υλικών επηρεαζόταν επίσης μορφολογικά αφού ο σχηματισμός Mg_2Si φάνηκε να σχετίζεται με την παρατηρούμενη αποσύνθεση (disintegration)

των δισκίων σε πολύ λεπτή σκόνη. Συγκεκριμένα, η αποσύνθεση παρατηρήθηκε μετά τη διαδικασία θέρμανσης σε όλα τα πειράματα που οδήγησαν σε μονοφασικό προϊόν Mg_2Si .



Σχήμα 3.28: Ακτινογραφήματα PXRD του υλικού που υπέστη μηχανική άλεση 60 λεπτών (a) και η αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 600 °C για 1 ώρα (b). Τα υλικά αναφοράς που παρουσιάζονται για σύγκριση.

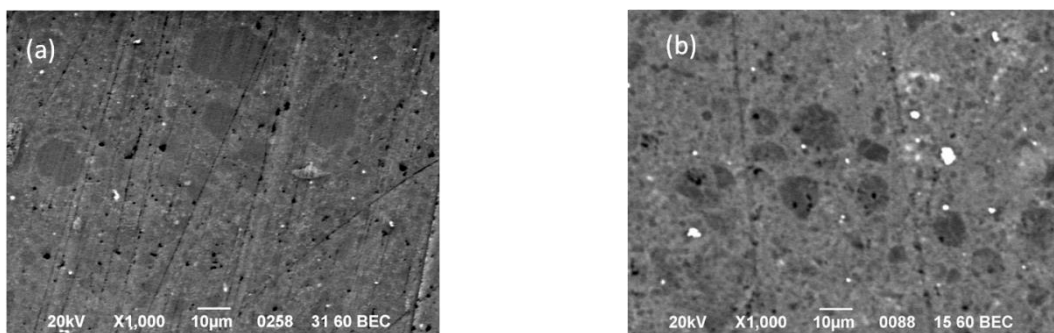


Σχήμα 3.29: Μεταβολή της παραμέτρου πλέγματος συναρτήσει της περιεκτικότητας Sb.

ΜΙΚΡΟΔΟΜΗ

SEM και EDS ανάλυση

Στο Σχήμα 3.30, παρουσιάζονται τυπικές μικρογραφίες SEM, οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, για τα HPed δείγματα. Όπως μπορούμε να δούμε, οι σκοτεινότερες περιοχές καθώς και οι λευκές κηλίδες εμφανίζονται σε γκρι φόντο. Η EDX ανάλυση έδειξε ότι οι λευκές κηλίδες είναι περιοχές με ~6.5% έως 7.5% απώλειας/έλλειψης Mg ($Mg_{1.935}Si_{1-y}Sb_y$, $Mg_{1.925}Si_{1-y}Sb_y$, αντίστοιχα). Η συγκέντρωση Sb στις σκοτεινές περιοχές είναι μικρότερη από ό,τι στη γκριζα περιοχή, με αποτέλεσμα να έχουμε φάσεις φτωχότερες σε Sb (Sb-poorer) και πλουσιότερες σε Sb (Sb-richer). Η πυκνότητα των σκοτεινότερων περιοχών διαφέρει από δείγμα σε δείγμα, από ~37% για το δείγμα με 4% πρόσμιξη Sb σε ~64% για το δείγμα με 1% πρόσμιξη Sb. Έτσι, με αυτό τον τρόπο αναπτύξαμε ανομοιογένεια στα δείγματά μας. Σύμφωνα με τα αποτελέσματά μας αλλά και των Nolas et al. [108] παρουσιάζεται αυξανόμενη απώλεια Mg καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα του Sb, πράγμα που σημαίνει ότι είναι παρούσες κενές θέσεις Mg. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις Sb, δεν υπάρχει άμεσος σχηματισμός κενής θέσης και το Sb δρα ως δότης ηλεκτρονίων. Ωστόσο, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις Sb, δημιουργούνται όλο και περισσότερες κενές θέσεις στις θέσεις Mg. Αυτές οι κενές θέσεις λειτουργούν ως αποδέκτες και έτσι, αρχίζουν να ανταγωνίζονται με τη συνεισφορά από δότες Sb. Όσο υψηλότερη είναι η περιεκτικότητα Sb, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση κενής θέσης. Συνολικά, το αντιμόνιο δρα ως δότης ηλεκτρονίων σε αυτό το σύστημα υλικού σε χαμηλή συγκέντρωση, αλλά δημιουργεί κενές θέσεις μαγνησίου σε υψηλότερη συγκέντρωση.

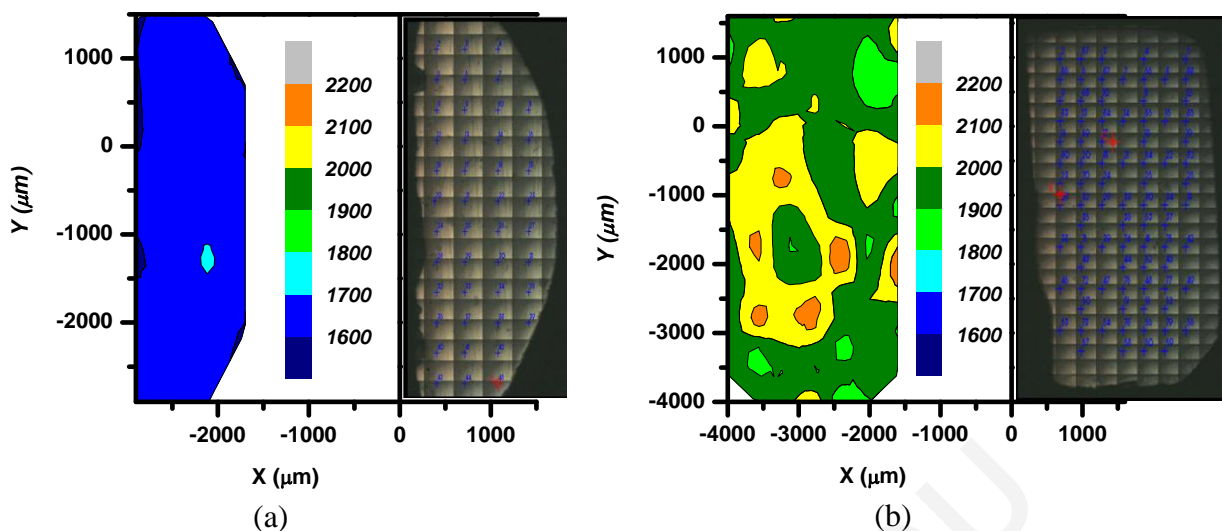


Σχήμα 3.30: Τυπικές μικρογραφίες SEM για τα δείγματα με 1% (a) και 4% (b) πρόσμιξη Sb.

Μελέτες IR ανακλαστικότητας

Σύμφωνα με τις μελέτες IR ανακλαστικότητας και με τη Σχέση (2.31), η συχνότητα πλασμονίου, στο σύστημα Mg_2Si με πρόσμιξη Sb βρέθηκε να αυξάνεται με το περιεχόμενο του Sb, υποδεικνύοντας αύξηση στη συγκέντρωση ελεύθερων φορέων.

Διεξήχθησαν συμβατικές μετρήσεις IR ανακλαστικότητας για χαρτογράφηση του δείγματος για τοπικές ανομοιογένειες. Τα φάσματα καταγράφηκαν σε πολλαπλά σημεία σε κάθε δείγμα, όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.31. Στο ίδιο σχήμα, παρουσιάζεται επίσης και η τοπική μεταβολή της συχνότητας πλάσματος (ω_p), για τα δείγματα με 1% και 4% πρόσμιξη Sb. Όπως μπορεί να φανεί, η ανομοιογένεια στο δείγμα με 1% πρόσμιξη Sb είναι μικρότερη από το δείγμα με 4% πρόσμιξη Sb. Η τοπική μεταβολή της ω_p αντιστοιχεί στην τοπική μεταβολή στη συγκέντρωση ελεύθερων φορέων. Τα αποτελέσματα των τοπικών ανομοιογενειών επιβεβαιώθηκαν από την τοπική μεταβολή των περιοχών που είναι πλουσιότερες σε Sb και φτωχότερες σε Sb, όπως παρατηρούνται στο SEM.



Σχήμα 3.31: Οπτική φωτογραφία και contour plots της συχνότητας πλάσματος (ω_p) σε όλο το δείγμα για το δείγμα με 1% πρόσμιξη Sb (a) και για το δείγμα με 4% πρόσμιξη Sb (b).

Θ/Η Ιδιότητες

Στον Πίνακα 3.9 παραθέτονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων (μέση τιμή της συγκέντρωσης φορέων, ο συντελεστής Seebeck και η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα) στους 300K του συστήματος $Mg_2Si_{1-y}Sb_y$ ($0 \leq y \leq 0.04$).

Σύμφωνα με τον Πίνακα 3.9, η συγκέντρωση φορέων αυξάνεται με την περιεκτικότητα σε Sb. Βλέπουμε ότι η τιμή της συγκέντρωσης ελεύθερων φορέων για το Mg_2Si χωρίς πρόσμιξη βρέθηκε σημαντικά υψηλότερη από εκείνη που αναφέρεται από τους Jung [107], και είναι πιο κοντά σε εκείνη που αναφέρθηκε από τον Nolas [108]. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μέθοδο παρασκευής/σύνθεσης που χρησιμοποιείται. Δηλαδή ακόμη και στα υλικά Mg_2Si με πρόσμιξη Sb, οι υψηλές θερμοκρασίες που αναπτύσσονται, στο υλικό μας, είναι πιθανό να βοηθούν στη διαλυτότητα του Sb στο υλικό.

Το πρόσημο του συντελεστή Seebeck για όλες τις συστάσεις/συνθέσεις είναι αρνητικό υποδηλώνοντας ότι τα ηλεκτρόνια είναι ο κύριος φορέας και αυτό είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [107]. Οι τιμές του συντελεστή Seebeck σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνονται μεταξύ $-63 \mu V/K$ και $-70 \mu V/K$ για τα δείγματα με προσμίξεις Sb, σύμφωνα με την βιβλιογραφία [108]. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι αρκετά υψηλή για τα δείγματα με προσμίξεις Sb, πολύ υψηλότερη από ό, τι το καθαρό Mg_2Si , και αυτό οφείλεται στη σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης ελευθέρων φορέων (λόγω της πρόσμιξης Sb), η οποία υπερτερεί της αναμενόμενης μείωσης στην ευκινησία των φορέων. Στην πραγματικότητα, οι

ευκινησίες σε όλα τα δείγματα (τόσο καθαρό όσο και με πρόσμιξη) είναι πολύ υψηλότερες από εκείνες που αναφέρθηκαν από Jung [107], και είναι ελαφρώς υψηλότερες από αυτές που αναφέρθηκαν από τον Nolas [108]. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ) στους 300 K αυξάνεται με την πρόσμιξη Sb. Συνολικά, στο εύρος της σύνθεσης $0 \leq y \leq 0.04$, το μέλος με $y=0.015$ παρουσιάζει την υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα με τιμή 2923 S/cm, μιας και έχει την υψηλότερη τιμή ευκινησίας ηλεκτρονίων με τιμή $76.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Η απόλυτη τιμή του συντελεστή Seebeck, μειώνεται με την αύξηση Sb, λόγω των ηλεκτρονίων που εισάγονται ως φορείς.

Το Σχήμα 3.32a παρουσιάζει το συντελεστή Seebeck των πυροσυσσωματωμένων δισκίων $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-y}\text{Sb}_y$ σε σύγκριση με εκείνο του Mg_2Si χωρίς πρόσμιξη Sb. Τα υλικά με προσμίξεις έχουν διαφορετική θερμοκρασιακή εξάρτηση λόγω της σημαντικά υψηλότερης συγκέντρωσης φορέων τους. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας της σειράς $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-y}\text{Sb}_y$ φαίνεται στο Σχήμα 3.32b. Το Mg_2Si χωρίς πρόσμιξη παρουσιάζει ημιαγώγιμη συμπεριφορά και αυτή είναι σε συμφωνία με τη συμπεριφορά του ενδογενούς ημιαγωγού Mg_2Si που συζητήθηκε στο υποκεφάλαιο 3.2. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του Mg_2Si με πρόσμιξη Sb μειώνεται με τη θερμοκρασία και αυτή είναι η τυπική τάση για υλικά με σχετικά υψηλή συγκέντρωση φορέων. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η θερμοκρασιακή εξάρτηση έχει αποδοθεί κυρίως στη μείωση της ευκινησίας από τη σκέδαση ακουστικών φωνονίων που είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός [77,81].

Στο Σχήμα 3.32c παρουσιάζεται η συνεισφορά πλέγματος στη θερμική αγωγιμότητα για το σύστημα $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-y}\text{Sb}_y$ ($0 \leq y \leq 0.04$) συναρτήσει της θερμοκρασίας. Η θερμική αγωγιμότητα μειώθηκε με τη συγκέντρωση Sb, κυρίως λόγω της διακύμανσης μάζας (mass fluctuation) που εισάγεται στο πλέγμα Mg_2Si αλλά και της μικροδομής. Να σημειώσουμε ότι η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος υπολογίστηκε αφαιρώντας την ηλεκτρονική συνεισφορά (κ_e) από τη συνολική θερμική αγωγιμότητα (κ). Η κ_e υπολογίστηκε μέσω του νόμου Wiedemann-Franz $\kappa_e = L \cdot \sigma \cdot T$, χρησιμοποιώντας τις μετρούμενες τιμές μας για τη θερμική (κ) και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ). Ο αριθμός Lorentz (L) υπολογίστηκε με βάση τις μετρήσεις του συντελεστή Seebeck καθώς και υποθέτοντας σκέδαση από ακουστικά φωνόνια, σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις από τις στατιστική Fermi-Dirac:

$$S = \pm \frac{k_B}{e} \left[\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right]$$

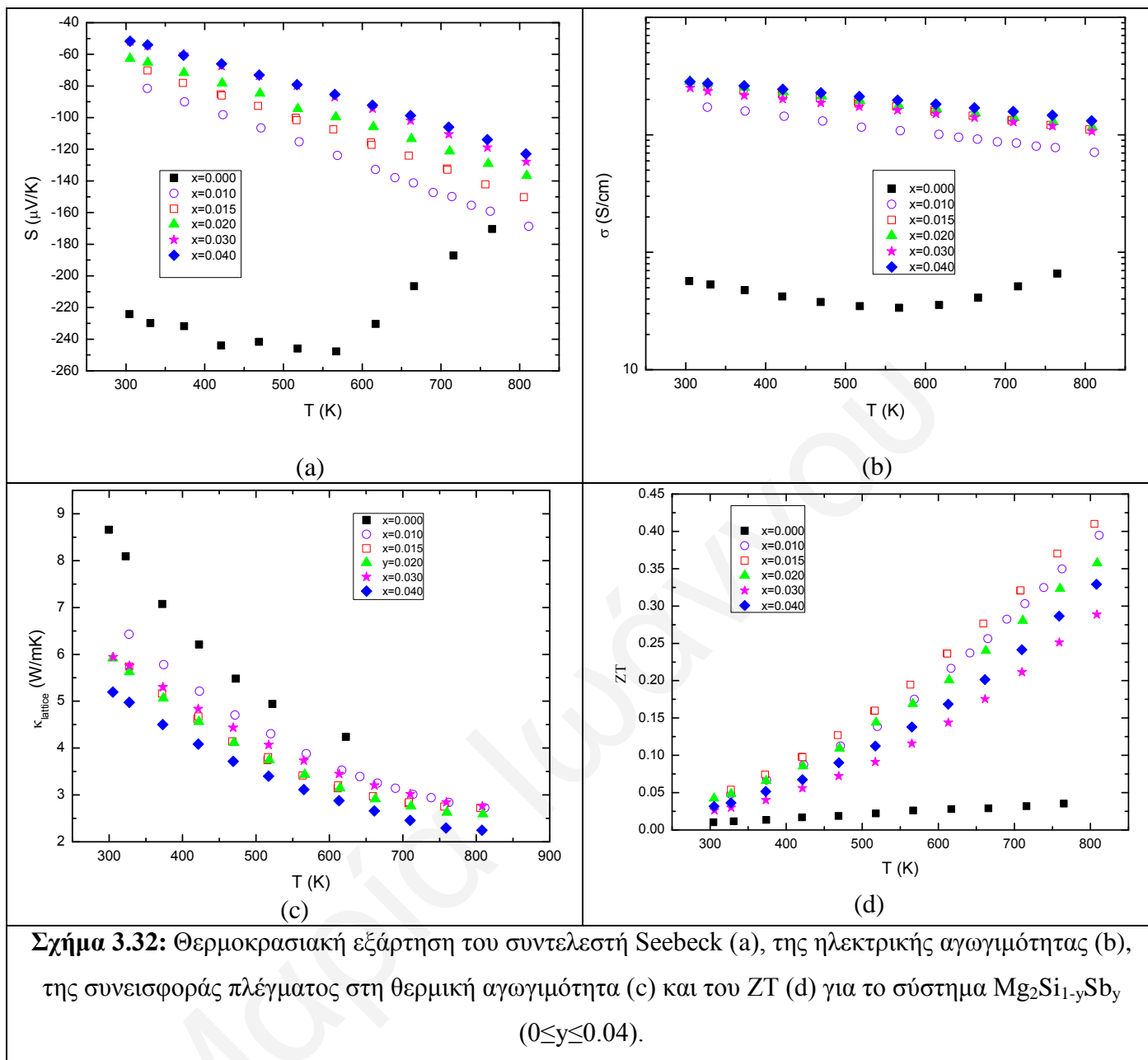
$$L = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left[\frac{3F_0(\eta)F_2(\eta) - 4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right]$$
(3.9)

$$F_i(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^i dx}{1 + \exp(x - \eta)}$$

όπου η είναι η ανηγμένη ενέργεια Fermi ($E_F/k_B T$), $F_i(\eta)$ είναι τα ολοκληρώματα Fermi-Dirac, k_B η σταθερά Boltzman. Το υπόλοιπο τμήμα, $\kappa - \kappa_e$, αντιστοιχεί στη συνεισφορά πλέγματος στη θερμική αγωγιμότητα, δεδομένου ότι η διπολική συνεισφορά στα υλικά με προσμίξεις είναι αμελητέα.

Η εξάρτηση του ZT από τη θερμοκρασία του $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-y}\text{Sb}_y$ ($0 \leq y \leq 0.04$) παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.32d. Ο συντελεστής ισχύος (PF) φτάνει τη τιμή των $25.1 \mu\text{W}/\text{cm} \cdot \text{K}^2$ και το ZT παρουσιάζει ένα μέγιστο των 0.41 στους 810 K για το μέλος με τη σύσταση του $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$. Αυτή η τιμή είναι χαμηλότερη από εκείνες που αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία [107] μετά τη σύνθεση με αντίδραση στερεάς κατάστασης, κυρίως λόγω του χαμηλότερου συντελεστή Seebeck.

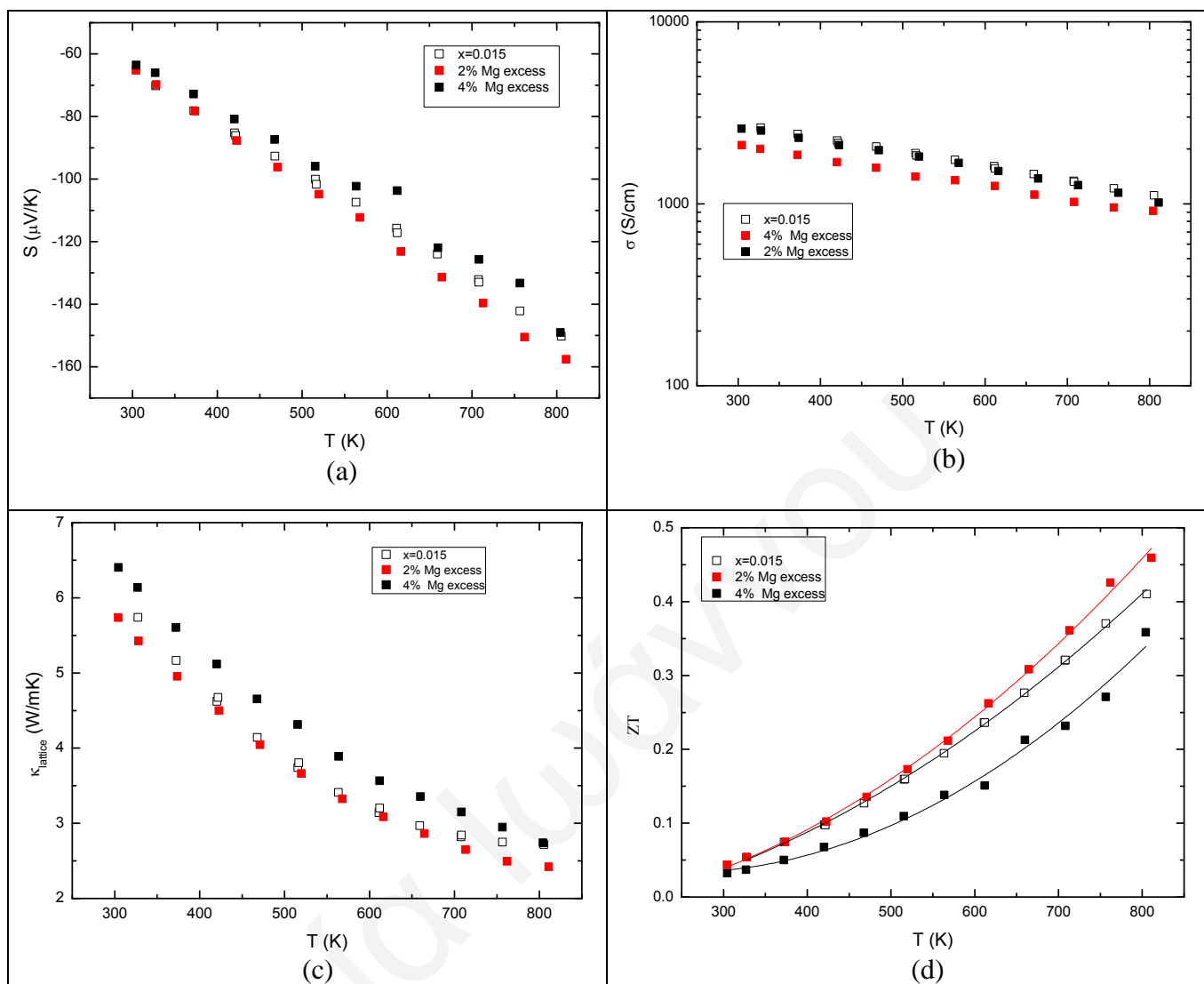
Το Mg_2Si έχει 4.7×10^{22} δομικές μονάδες (structural units) ανά cm^3 . Εάν η αντικατάσταση Sb για το Si εισάγει μόνο ηλεκτρόνια, απλό μοντέλο, η συγκέντρωση φορέων μπορεί να υπολογισθεί υποθέτοντας μία αντικατάσταση Sb^{3-} για ένα Si^{4+} που παράγει ένα ηλεκτρόνιο. Έτσι, για το 4% του Sb αντικαθιστώντας Si, η συγκέντρωση ελεύθερων φορέων αναμένεται να είναι $\sim 6.3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Ωστόσο, σε αυτή τη περίπτωση, του 4% της αντικατάστασης Sb, μόνο το 42% χρησιμοποιείται για την αύξηση στη συγκέντρωση φορέων, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.9. Σύμφωνα με τους Wang και Nolas [187], το υπόλοιπο Sb παράγει/δημιουργεί κενές θέσεις στις πλευρές του Mg, στην περίπτωση των μικτών-κρυστάλλων $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_3\text{Sb}_2$. Η δημιουργία των κενών θέσεων Mg είναι σε συμφωνία με τις λευκές κηλίδες (ανεπάρκεια/έλλειψη σε Mg) που παρατηρήθηκαν στις εικόνες SEM (δες Σχήμα 3.30). Η εισαγωγή του σταδίου της μηχανικής άλεσης καθώς και η υψηλότερη συγκέντρωση Sb μπορεί να οδηγήσει σε τέτοιες κενές θέσεις, και οι κενές θέσεις Mg να δρουν ως δέκτες, οι οποίοι μπορούν να ευθύνονται για την ασυμφωνία μεταξύ των αναμενόμενων και μετρούμενων τιμών στη συγκέντρωση ελεύθερων φορέων.



Προκειμένου να αντισταθμιστεί η απώλεια του Mg και έτσι να αυξηθεί η απόδοση του $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$, μελετήθηκαν επίσης υλικά με περίσσεια Mg. Οι τιμές σε θερμοκρασία δωματίου των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων του μέλους $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ που παρασκευάστηκε με 2% και 4% περίσσεια Mg ($\text{Mg}_{2+\delta}\text{Si}_{0.985}\text{Sb}_{0.015}$ ($\delta=0.04$ και 0.08)) φαίνονται στον Πίνακα 3.9. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή Seebeck και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, βλέπε Σχήματα 3.33a και b, παρουσιάζουν τυπική συμπεριφορά των υλικών με σχετικά υψηλή συγκέντρωση φορέων. Η εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος από τη θερμοκρασία παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.33c. Βλέπουμε ότι η μείωση των πλεγματικών

κενών αλλάζει τη θερμική αγωγιμότητα πλέγματος. Τέλος, η τιμή του ZT είναι υψηλότερη για το δείγμα με 2% περίσσεια Mg ($Mg_{2.04}Si_{0.985}Sb_{0.015}$) όπου επιτεύχθηκε η τιμή 0.46 στους 810K όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.33d, η οποία είναι 10% υψηλότερη απ' ό τι το υλικό με στοιχειομετρικό Mg ($Mg_2Si_{0.985}Sb_{0.015}$) και είναι η υψηλότερη τιμή που επιτεύχθηκε σε αυτό το σύστημα.

Η βελτίωση αυτή σε σύγκριση με το 1.5% Sb ($Mg_2Si_{0.985}Sb_{0.015}$) οφείλεται στον υψηλότερο συντελεστή Seebeck, στη χαμηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και στην ελαφρώς χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα. Σύμφωνα και με τον Πίνακα 3.9, αυτά τα δείγματα παρουσιάζουν ελαφρώς υψηλότερη n-τύπου συγκέντρωση φορέων, η οποία ενδεχομένως προέρχεται από την εξάλειψη των κενών θέσεων Mg. Αυτό δε συνάδει με την αναμενόμενη μεγαλύτερη αύξηση των φορέων, με αποτέλεσμα στις Θ/Η ιδιότητες να μην παίρνουμε σημαντικές βελτιώσεις.

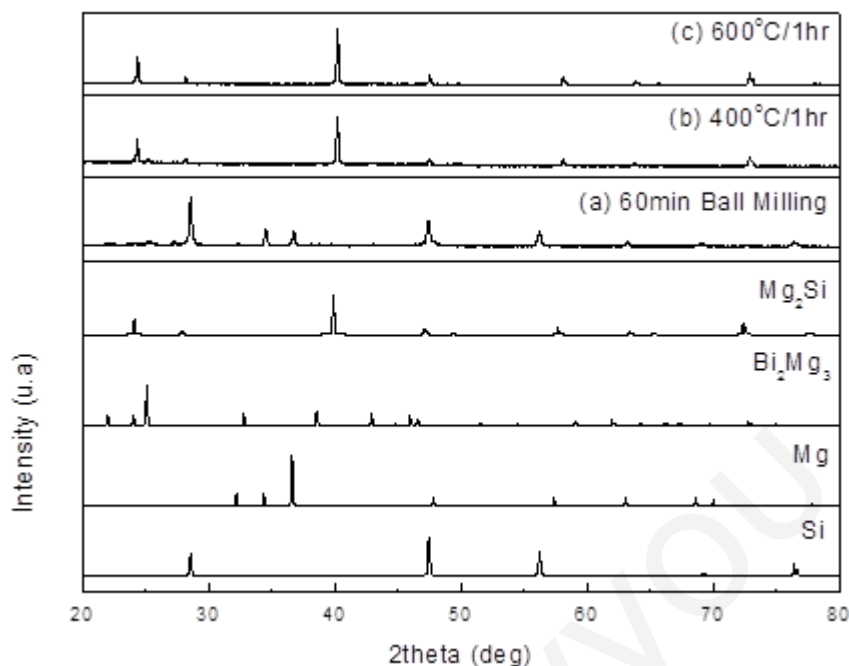


Σχήμα 3.33: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή Seebeck (a), της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (b), της συνεισφοράς πλέγματος στη θερμική αγωγιμότητα (c) και του ZT (d) για το σύστημα $Mg_{2+\delta}Si_{1-y}Sb_y$ ($y=0.015$).

• Σύστημα Mg_2Si με πρόσμιξη Bi

Σύνθεση, Περίθλαση ακτίνων-X κόνεως και Μορφολογία

Το Σχήμα 3.34a δείχνει το ακτινογράφημα PXRD του υλικού που υπέστη μηχανική άλεση για 60 λεπτά, όπου είναι σαφές ότι εντοπίστηκαν μόνο κορυφές του Mg, Si και Bi_2Mg_3 . Μετά την αντίδραση στερεάς κατάστασης, το υλικό βρέθηκε να αποτελείται από την απλή φάση Mg_2Si , δεξ Σχήμα 3.34b και c (μετά από θέρμανση στους 400 °C και 600 °C για 1 ώρα). Η προσθήκη ενός δεύτερου σταδίου θέρμανσης ήταν απαραίτητη για να αποφευχθεί η εμφάνιση της φάσης Bi_2Mg_3 στο προϊόν μας [186].



Σχήμα 3.34: Ακτινογραφήματα PXRD του υλικού που υπέστη 60 λεπτά μηχανική άλεση (a) και των υλικών από αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 400 °C για 1 ώρα (b) και 600 °C για 1 ώρα (c). Τα υλικά αναφοράς παρουσιάζονται για σύγκριση.

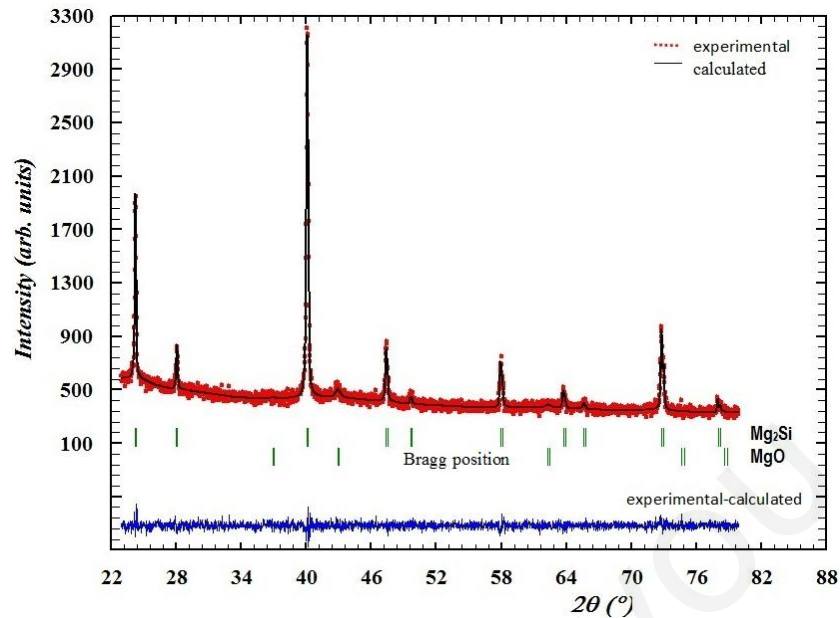
Μετά την πυροσυσσωμάτωση, τα ακτινογραφήματα PXRD δείχνουν επίσης την παρουσία του MgO όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις. Τα δεδομένα από την PXRD ανάλυση έδειξαν ότι το κλάσμα όγκου του MgO στα προϊόντα κυμαίνεται στο 10%, όπως μπορεί να δει κανείς στον Πίνακα 3.10 (τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης προέκυψαν μέσω του FullProf Suite ToolBar, βλέπε 2.3.1).

Πίνακας 3.10: Ποσοτική ανάλυση του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$) των παραμέτρων πλέγματος και των κλασμάτων όγκου των φάσεων Mg_2Si και MgO .

Σύσταση	a_{Mg_2Si}	Mg_2Si (vol %)	MgO (vol %)
Mg_2Si	6.3467	91.0	9.0
$Mg_2Si_{0.990}Bi_{0.010}$	6.3478	92.5	7.5
$Mg_2Si_{0.980}Bi_{0.020}$	6.3505	90.9	9.1
$Mg_2Si_{0.975}Bi_{0.025}$	6.3526	92.0	8.0
$Mg_2Si_{0.970}Bi_{0.030}$	6.3520	88.8	11.2
$Mg_2Si_{0.965}Bi_{0.035}$	6.3512	86.5	13.5

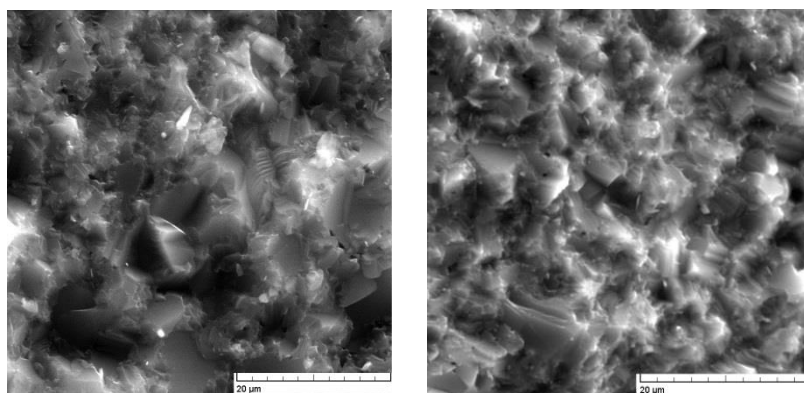
Όπως συζητήθηκε και αλλού [109,186], η διαδικασία θέρμανσης επηρεάζει τη μορφολογία των υλικών λόγω της παρατηρούμενης αποσύνθεσης (disintegration) των δισκίων σε πολύ λεπτή σκόνη (βλέπε υποενότητα 3.2.2 [Σύνθεση Mg_2Si] και 3.3.2 [Σύστημα Mg_2Si με πρόσμιξη Sb]), και αυτό είναι επίσης σε συμφωνία με τα προηγούμενα και στη παρούσα περίπτωση των υλικών με πρόσμιξη Bi.

Τα δεδομένα PXRD του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ προσαρμόστηκαν με τη χρήση του λογισμικού FullProf Suite ToolBar, βλέπε υποενότητα 2.3.1. Το fitted profile και οι θέσεις των κορυφών Bragg για το Mg_2Si φαίνονται στο Σχήμα 3.35. Η ποσοτική ανάλυση από το FullProf Suite ToolBar του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ αποδεικνύει ότι το λαμβανόμενο υλικό αποτελείται από δύο φάσεις (Mg_2Si και MgO). Οι refined παράμετροι πλέγματος και το επί τοις εκατό ποσοστό του MgO στο υλικό παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.10. Η προκύπτουσα τιμή της παραμέτρου πλέγματος του Mg_2Si χωρίς προσμίξεις ήταν 6.3467 \AA και είναι χαμηλότερη από τις αναφερθείσες τιμές [76,83-88], η οποία μπορεί να αποδοθεί σε απώλεια μικρής ποσότητας Mg κατά τη διάρκεια της θέρμανσης / πυροσυσσωμάτωσης. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.10, η παράμετρος πλέγματος των σειρών $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ αυξήθηκε με την ενσωμάτωση Bi στο πλέγμα.



Σχήμα 3.35: Refined X-ray powder profile του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τα πειραματικά δεδομένα και η μαύρη γραμμή αντιπροσωπεύει το υπολογιζόμενο προφίλ της σκόνης.

Προκειμένου να μελετηθούν οι κόκκοι και οι μορφολογικές αλλαγές των δειγμάτων $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ των διαφόρων συνθέσεων, οι επιφάνειες θραύσης (fractured surfaces) των πυροσυσσωματωμένων δειγμάτων εξετάστηκαν από το SEM, δεξ τυπική εικόνα στο Σχήμα 3.36. Σε γενικές γραμμές, οι εικόνες SEM δείχνουν ότι τα προϊόντα αποτελούνται κυρίως από μεγάλα συσσωματώματα με μεγέθη που κυμαίνονται από 2-4 μm . Οι εικόνες SEM χρησιμοποιήθηκαν για να μετρηθεί το μέσο μέγεθος των σωματιδίων των διαφόρων μεμονωμένων σωματιδίων ($n > 200$). Οι κόκκοι εμφανίζουν ελαφρά μείωση κατά μέσο όρο διαστάσεις από 3.7 μm έως 2.0 μm για $x = 0.010 - 0.035$, αντίστοιχα.

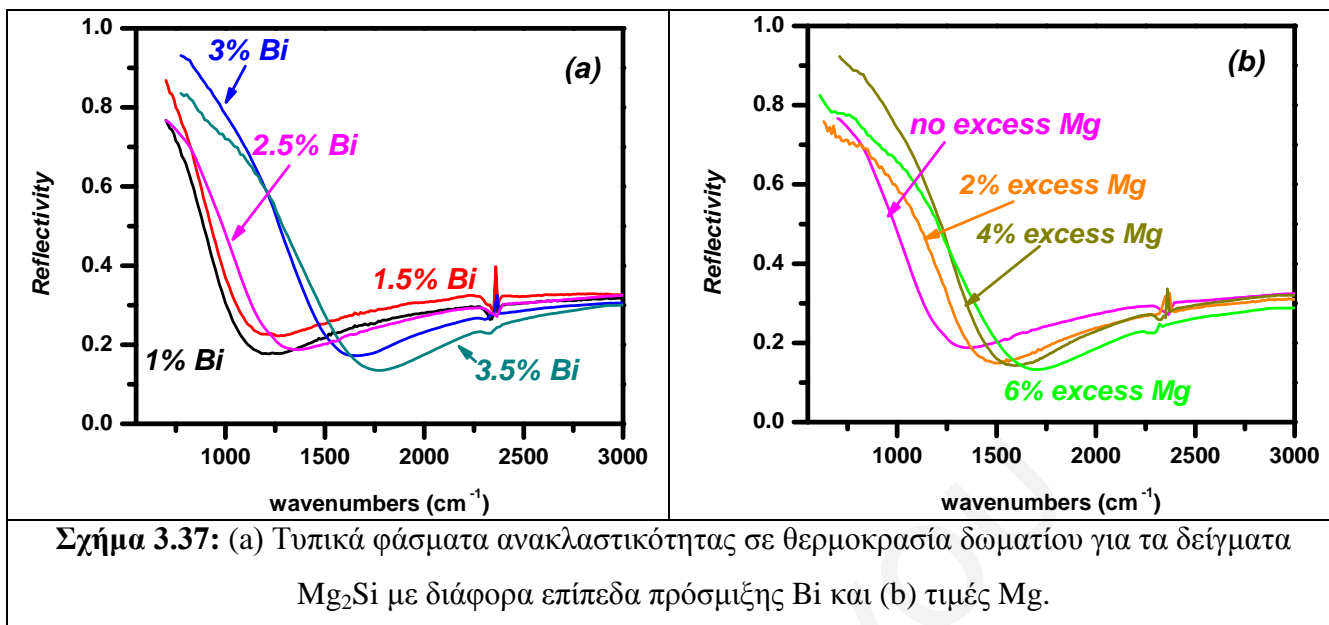


Σχήμα 3.36: Τυπικές μικρογραφίες SEM των επιφανειών θραύσης του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ για (a) $x=0.01$ και (b) $x=0.035$.

Πρόσμιξη Bi και Συγκέντρωση Φορέων

Τα φάσματα ανακλαστικότητας (υποενότητα 2.3.2) σε θερμοκρασία δωματίου μετρούνται για επιλεγμένα δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις Bi και παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.37. Η ελάχιστη τιμή που συσχετίζεται με τη συχνότητα πλάσματος (plasma minimum) μετατοπίζεται προς υψηλότερους κυματαριθμούς με αύξηση της περιεκτικότητας του Bi, ενδεικτικό για την αύξηση των ελεύθερων φορέων.

Και στο σύστημα Mg_2Si με πρόσμιξη Bi, οι συμβατικές μετρήσεις IR ανακλαστικότητας συνήθως διεξάγονται με μία ίριδα με διάμετρο $\sim 2-4$ mm. Η ίριδα μειώνεται στα 100 μm , η οποία επιτρέπει την εκτίμηση της τοπικής συγκέντρωσης φορέων. Για κάθε επίπεδο πρόσμιξης, οι μέσες τιμές για τη συγκέντρωση φορέων, μαζί με τις αντίστοιχες τυπικές αποκλίσεις (στις παρενθέσεις) αναφέρονται στους Πίνακες 3.11 και 3.12. Οι μέσες τιμές για τη συγκέντρωση φορέων είναι σε καλή συμφωνία με τις αντίστοιχες τιμές που έχουν εξαχθεί/παρθεί από τις μετρήσεις Hall. Η συγκέντρωση φορέων του Mg_2Si χωρίς πρόσμιξη είναι $1.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, ενώ εκείνες των Mg_2Si με προσμίξεις Bi είναι υψηλότερες, ξεκινώντας από $9.37 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ για $x=0.01$ έως $16.60 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ για $x=0.035$. Αυτή η αυξητική τάση είναι σε συμφωνία με την αναμενόμενη με βάση την αντικατάσταση Si^{4+}/Bi^{5-} , καθώς και με τη βιβλιογραφία [99].



Πίνακας 3.11: Θ/Η Ιδιότητες του Mg_2Si με πρόσμιξη Bi ($Mg_2Si_{1-x}Bi_x$, $0 \leq x \leq 0.035$) στους 300K.

Σύσταση	Τύπος Αγωγιμότητας	Συγκέντρωση Φορέων N (10^{19} cm^{-3})	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/cm)	Συντελεστής Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Θερμική Αγωγιμότητα ($\text{W/m}\cdot\text{K}$)
Mg_2Si	n	0.22	38	-315	11.10
$Mg_2Si_{0.990}Bi_{0.010}$	n	9.37 (0.95)	638	-119	9.44
$Mg_2Si_{0.985}Bi_{0.015}$	n	11.10 (1.31)	1324	-112	9.91
$Mg_2Si_{0.980}Bi_{0.020}$	n	11.25 (0.26)	1361	-109	9.40
$Mg_2Si_{0.975}Bi_{0.025}$	n	11.80 (0.47)	1694	-98	8.43
$Mg_2Si_{0.970}Bi_{0.030}$	n	16.90 (0.55)	1929	-89	6.61
$Mg_2Si_{0.965}Bi_{0.035}$	n	16.60 (1.14)	1748	-82	6.69

Πίνακας 3.12: Θ/Η Ιδιότητες του $Mg_{2+\delta}Si_{0.975}Bi_{0.025}$ ($0 \leq \delta \leq 0.12$) στους 300K.

Σύσταση	Τύπος Αγωγιμότητας	Συγκέντρωση Φορέων N (10^{19} cm^{-3})	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/cm)	Συντελεστής Seebeck ($\mu\text{V/K}$)	Θερμική Αγωγιμότητα (W/m·K)
$Mg_2Si_{0.975}Bi_{0.025}$	n	11.80 (0.47)	1694	-98	8.43
$Mg_{2.04}Si_{0.975}Bi_{0.025}$	n	14.40 (0.48)	1761	-90	7.66
$Mg_{2.08}Si_{0.975}Bi_{0.025}$	n	15.30 (0.53)	2042	-86	7.30
$Mg_{2.12}Si_{0.975}Bi_{0.025}$	n	20.7(1.19)	2306	-85	6.99

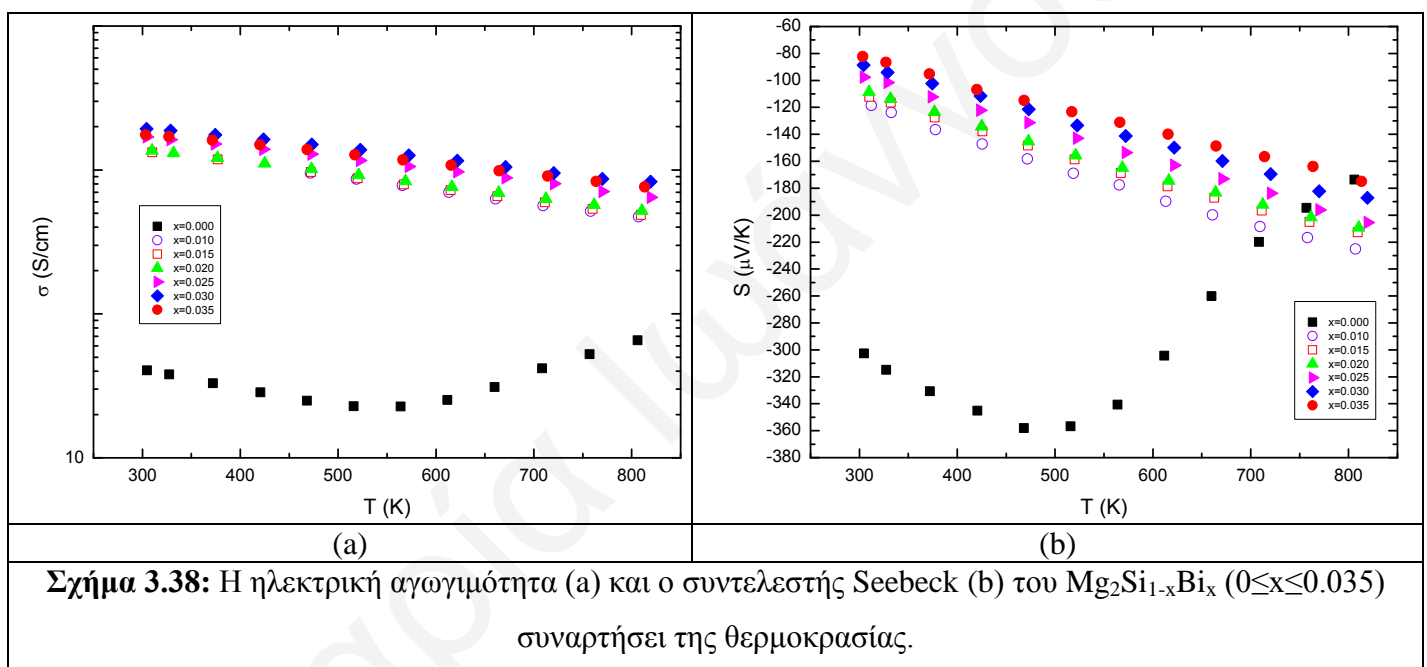
Θ/Η Ιδιότητες του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$

Στον Πίνακα 3.11 παραθέτονται τα αποτελέσματα διαφόρων μετρήσεων για τις ενώσεις $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$), συμπεριλαμβανομένου της συγκέντρωσης φορέων, του συντελεστή Seebeck, της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας, μετρούμενες στους 300 K. Η συγκέντρωση φορέων αυξάνεται με τη συγκέντρωση του Bi ξεκινώντας από 10^{18} για το υλικό χωρίς πρόσμιξη και αυξάνεται σε 10^{20} για το 3.5% Bi. Το πρόσημο του συντελεστή Seebeck του Mg_2Si χωρίς πρόσμιξη και του Mg_2Si με πρόσμιξη Bi ήταν αρνητικό, υποδηλώνοντας ότι η αγωγιμότητα οφείλεται κυρίως σε ηλεκτρόνια, όπως αναμενόταν. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα όλων των δειγμάτων Mg_2Si με πρόσμιξη Bi ήταν υψηλότερη από την τιμή των 38 S/cm του Mg_2Si χωρίς πρόσμιξη και αυξήθηκε με τη συγκέντρωση του Bi φθάνοντας την υψηλότερη τιμή των 1929 S/cm στο $x=0.03$. Για υψηλότερη συγκέντρωση Bi (δηλαδή $x=0.035$), δεν υπάρχει περαιτέρω αύξηση λόγω μη αύξησης των φορέων, πράγμα που δηλώνει το όριο διαλυτότητας. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται στο 1748 S/cm και αυτό αποδίδεται στη χαμηλότερη ευκινησία, δεδομένου ότι η συγκέντρωση φορέων είναι παρόμοια με το μέλος $x=0.030$, βλ. Πίνακα 3.11.

Το Σχήμα 3.38 δείχνει τη θερμοκρασιακή εξάρτηση (a) της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και (b) του συντελεστή Seebeck των πυροσυσσωματωμένων δισκίων $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ (για $x > 0$) μειώνεται με τη θερμοκρασία και αυτό είναι τυπικό για τα υλικά με σχετικά υψηλή συγκέντρωση φορέων, δεξ Σχήμα 3.38a. Το

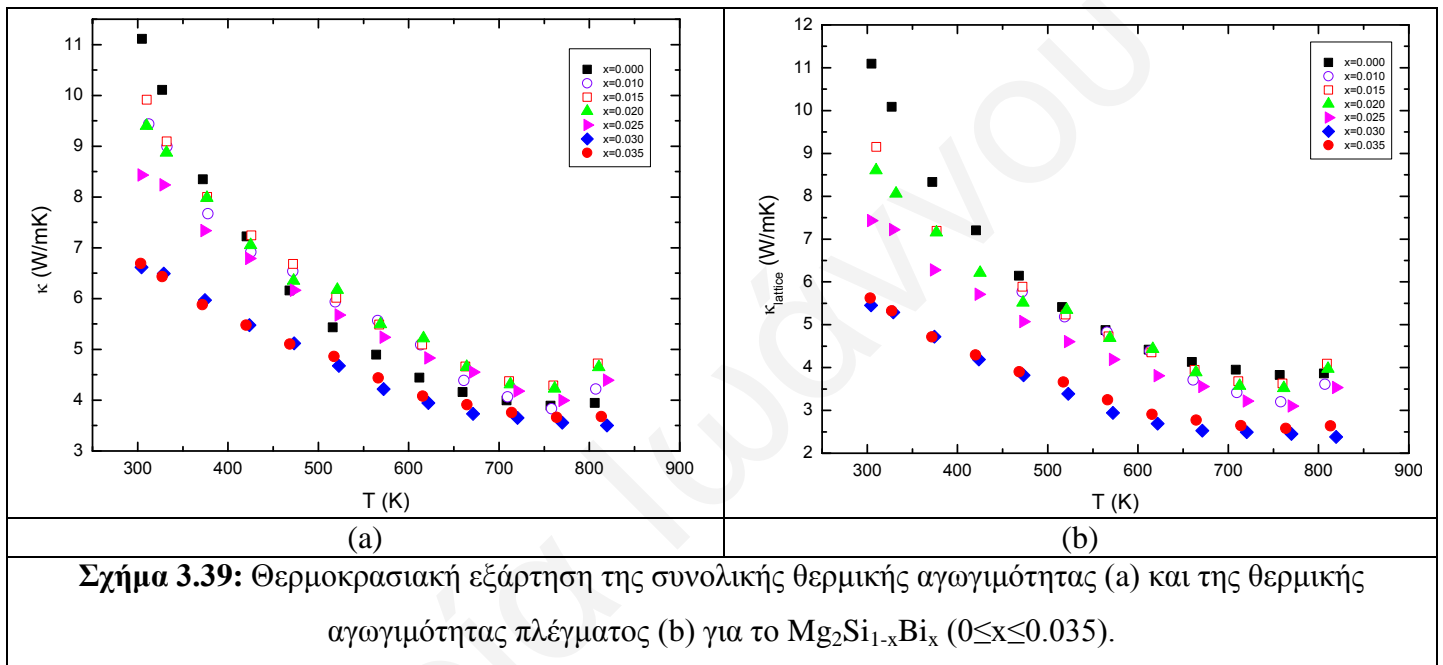
χαρακτηριστικό αυτό οφείλεται κυρίως στη μείωση της ευκινησίας από σκέδαση ακουστικών φωνονίων που είναι ο επικρατέστερος μηχανισμός [77,81].

Στο Σχήμα 3.38b παρουσιάζεται την θερμοκρασιακή εξάρτηση του συντελεστή Seebeck τόσο του δείγματος Mg_2Si χωρίς πρόσμιξη όσο και των δειγμάτων Mg_2Si με πρόσμιξη Bi. Το αρνητικό πρόσημο για όλα τα δείγματα δείχνει n-τύπου ημιαγωγό και είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [86,188]. Η διαφορετική εξάρτηση από τη θερμοκρασία, σε σύγκριση με το δείγμα Mg_2Si χωρίς πρόσμιξη, οφείλεται στη σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση φορέων ακολουθώντας τυπική συμπεριφορά των ημιαγωγών με υψηλή συγκέντρωση φορέων (heavily doped semiconductors).



Στο Σχήμα 3.39a παρουσιάζεται η θερμική αγωγιμότητα του $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το x και μειώνεται με την αύξηση x φθάνοντας στη χαμηλότερη τιμή του 6.61 W/mK για το $x=0.030$. Η θερμική αγωγιμότητα μειώθηκε με τη συγκέντρωση Bi κυρίως λόγω της παρατηρούμενης διακύμανση/μεταβολής στο μέγεθος των κόκκων, στη διακύμανση μάζας που εισάγεται από την ενσωμάτωση Bi στο πλέγμα Mg_2Si καθώς και στην ηλεκτρονική συνεισφορά της θερμικής αγωγιμότητας (κ_e). Αυτό το αποτέλεσμα παρατηρείται καλύτερα στη θερμική αγωγιμότητα πλέγματος που υπολογίστηκε αφαιρώντας την ηλεκτρονική συνεισφορά (κ_e) από τη συνολική θερμική αγωγιμότητα (κ). Η

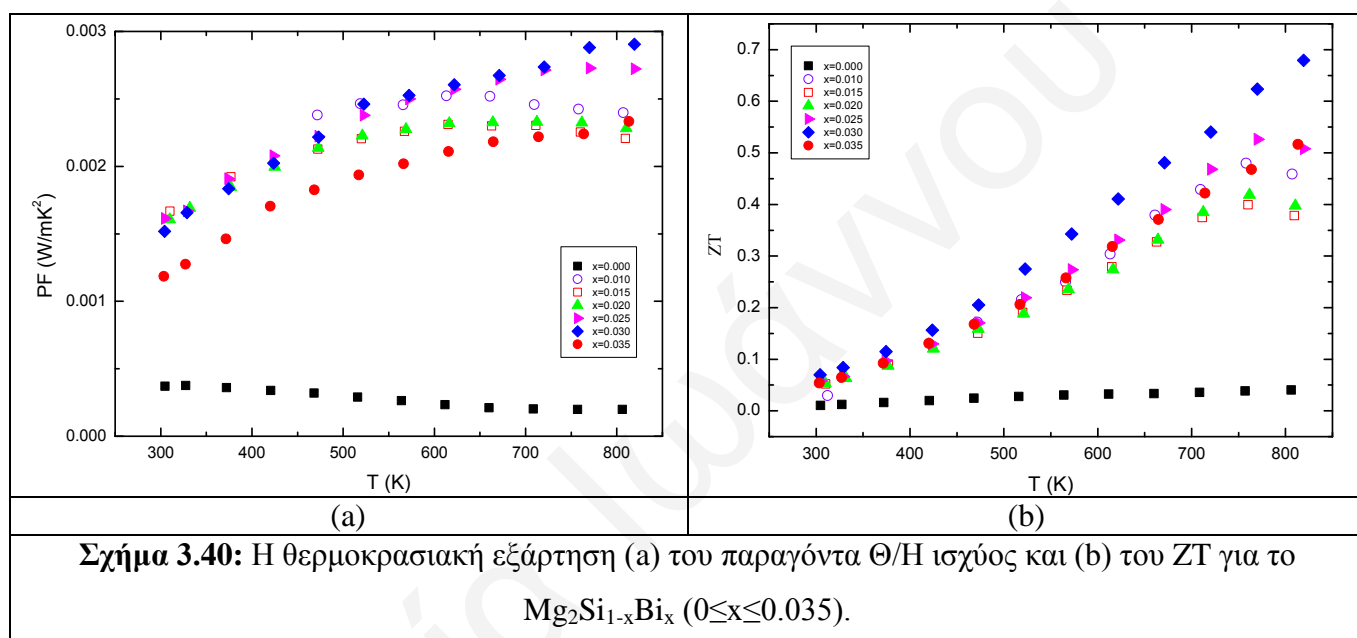
κ_e υπολογίστηκε μέσω του νόμου Wiedemann-Franz $\kappa_e=L\cdot\sigma\cdot T$, χρησιμοποιώντας τις μετρούμενες τιμές μας για την ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ). Ο αριθμός Lorentz (L) υπολογίστηκε με βάση τη Σχέση 3.9. Το υπόλοιπο τμήμα, $\kappa-\kappa_e$, αντιστοιχεί στη συνεισφορά πλέγματος στη θερμική αγωγιμότητα, δεδομένου ότι η διπολική συνεισφορά στα υλικά με προσμίξεις εξαλείφεται/μηδενίζεται. Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος (Σχήμα 3.39b) μειώνεται με την συγκέντρωση Bi φτάνοντας τις ελάχιστες τιμές που αντιστοιχούν στα μέλη $x=0.03$ και $x=0.035$, όπως αναμενόταν.



Σχήμα 3.39: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της συνολικής θερμικής αγωγιμότητας (a) και της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (b) για το $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$).

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση τόσο του παραγόντα Θ/H ισχύος (σS^2) όσο και του ZT για το $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$) παρουσιάζονται στο Σχήμα 3.40. Ο παραγόντα Θ/H ισχύος (σS^2) του $Mg_2Si_{0.970}Bi_{0.030}$ ήταν 0.0029 mW/mK^2 στους 810 K, ο οποίος είναι περίπου 8 φορές μεγαλύτερος από εκείνο του ενδογενούς Mg_2Si (0.371 mW/mK^2). Το ZT βελτιώθηκε σημαντικά με τις προσμίξεις Bi λόγω αύξησης του συντελεστή ισχύος και μείωσης της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος και η μέγιστη τιμή του ZT ελήφθη 0.68 για το $Mg_2Si_{0.970}Bi_{0.030}$ στους 810 K. Η τιμή αυτή βρίσκεται στην ίδια τάξη μεγέθους (ίδιο εύρος) με άλλες εργασίες, παρά τις διαφοροποιήσεις τόσο στις συνθήκες (θερμοκρασίες, χρονικές διάρκειες, πιέσεις) όσο και στις μεθόδους σύνθεσης. π.χ. οι Jun-ichi Tani et al. [10] παρασκεύασαν τα υλικά τους με τη διαδικασία SPS (Spark Plasma Sintering process) και μέγιστη τιμή ZT παρουσίασε το 2% Bi με $ZT=0.86$ στους 862K. Οι Soon-Mok Choi et al.

[188] παρασκεύασαν τα υλικά τους με τη μέθοδο τήξης υπό κενό (vacuum melting method) η οποία ακολουθήθηκε από τη διαδικασία SPS, όπου το 2% Bi παρουσίασε τη μέγιστη τιμή $ZT=0.74$ στους 840K. Οι K. Mars et al. [111] παρασκεύασαν τα υλικά τους από απλή μίξη και έπειτα πυροσυσσωμάτωση (HP), όπου το 2% Bi εμφάνισε τη μέγιστη τιμή $ZT=0.74$ στους 801K. Τέλος, οι Sin-Wook You et al. [189] παρασκεύασαν τα υλικά τους μέσω σύνθεσης στερεάς κατάστασης και έπειτα πυροσυσσωμάτωση, όπου και εδώ το 2% Bi παρουσίασε τη μέγιστη τιμή $ZT=0.7$ στους 823K.



Σχήμα 3.40: Η θερμοκρασιακή εξάρτηση (a) του παραγόντα Θ/H ισχύος και (b) του ZT για το $Mg_2Si_{1-x}Bi_x$ ($0 \leq x \leq 0.035$).

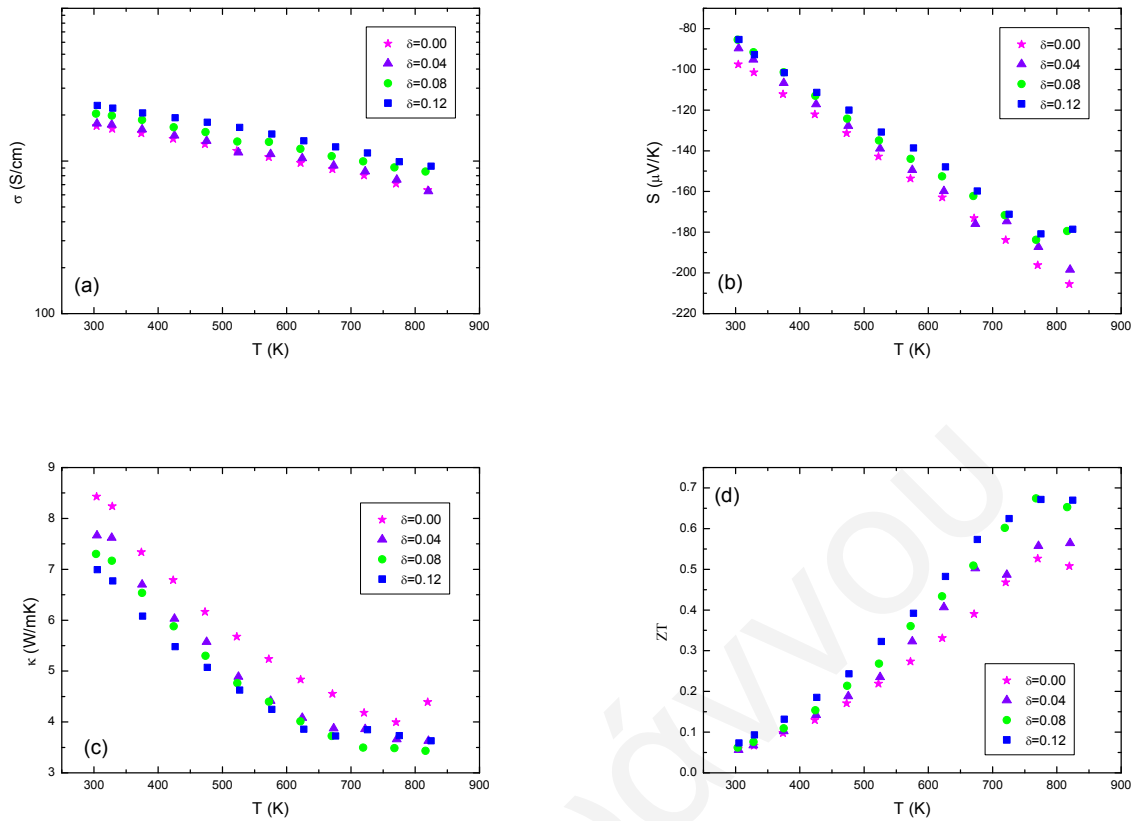
Περίσσεια Mg στα υλικά Mg_2Si με πρόσμιξη Bi

Όπως προείπαμε η απώλεια του Mg κατά τη διάρκεια της σύνθεσης είναι ένα κοινό πρόβλημα. Κενές θέσεις Mg δρουν ως δέκτες και ως εκ τούτου μειώνουν τις Θ/H ιδιότητες στα υλικά με πρόσμιξη Sb [108]. Όπως έγινε και στο σύστημα Mg_2Si με πρόσμιξη Sb, έτσι και εδώ παρασκευάστηκαν υλικά με την ίδια τεχνική σύνθεσης που παρουσιάστηκε μέχρι στιγμής, και μελετήθηκαν τα υλικά $Mg_{2+\delta}Si_{0.975}Bi_{0.025}$ ($\delta=0.04, 0.06$ και 0.12) για να διερευνήσουμε τις δυνατότητες βελτίωσης των Θ/H ιδιοτήτων από την αντιστάθμιση της πιθανής εξάτμισης και απώλειας Mg στα υλικά με πρόσμιξη Bi. Το μέλος $Mg_2Si_{0.975}Bi_{0.025}$ επιλέχθηκε με στόχο την επίτευξη της βέλτιστης συγκέντρωσης φορέων με προσθήκη περίσσειας Mg (και πρόσμιξη Bi και περίσσεια Mg αναμένεται να αυξάνει τη συγκέντρωση φορέων).

Οι τιμές θερμοκρασίας δωματίου των Θ/Η ιδιοτήτων των σειρών $Mg_{2+\delta}Si_{0.975}Bi_{0.025}$ ($\delta=0.04, 0.06$ και 0.12) παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.12. Η n-τύπου συγκέντρωση φορέων φαίνεται να αυξάνεται με την περίσσεια Mg και αυτό μπορεί να αποδοθεί στην εξάλειψη των κενών θέσεων Mg, βλ. Πίνακα 3.12. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται επίσης και είναι σε συμφωνία με την τάση της συγκέντρωσης φορέων, βλ. Πίνακα 3.12.

Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του συντελεστή Seebeck, δες Σχήματα 3.41a και b, παρουσιάζουν τυπική συμπεριφορά των υλικών με σχετικά υψηλή συγκέντρωση φορέων. Ο συντελεστής ισχύος (σS^2) ήταν 2.95 mW/mK^2 στους 810 K όταν $\delta=0.12$ και αυτό οφείλεται στην τροποποίηση της συγκέντρωσης φορέων. Στο Σχήμα 3.41c παρουσιάζεται η θερμική αγωγιμότητα, των προαναφερθέντων δειγμάτων, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, η οποία είναι χαμηλότερη σε σχέση με τα μέλη που παρασκευάζονται χωρίς περίσσεια Mg. Συνολικά, η τιμή του ZT είναι υψηλότερη για τα δείγματα με 4% και 6% περίσσεια Mg και ίση με 0.65 και 0.67 στους 810K, αντίστοιχα.

Οι τιμές ZT είναι παρόμοιες με τις καλύτερες τιμές που λήφθηκαν για τα υλικά που παρασκευάστηκαν χωρίς περίσσεια Mg (δηλαδή $Mg_2Si_{0.970}Bi_{0.030}$ με $ZT=0.68$). Είναι ενδιαφέρον ότι, τα καλύτερα υλικά με περίσσεια Mg (4% και 6%) έχουν υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα αλλά επίσης και υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα σε σύγκριση με το μέλος $x=0.03$. Το μέλος $x=0.03$ έχει χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα που θα μπορούσε να αποδοθεί στη διακύμανση μάζας στο πλέγμα που προκαλεί το Bi. Συνολικά, και τα δύο υλικά (4% και 6%) παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές ZT και έτσι συζητήθηκαν ως τα καλύτερα σε αυτή την εργασία. Οι τιμές ZT είναι παρόμοιες με εκείνες που αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία για υλικά που παρασκευάστηκαν με διαφορετικές μεθόδους [164,190] αν και χαμηλότερη από την πρόσφατα αναφερθείσα τιμή στις σειρές $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ με πρόσμιξη Bi [115]. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην πολύ υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα που επιδεικνύει το δυαδικό Mg_2Si σε σύγκριση με το τριαδικό $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$.



Σχήμα 3.41: Η ηλεκτρική αγωγιμότητα (a), ο συντελεστής Seebeck (b), η θερμική αγωγιμότητα (c) και το ZT (d) του συστήματος $\text{Mg}_{2+\delta}\text{Si}_{0.975}\text{Bi}_{0.025}$ ($0 \leq \delta \leq 0.12$) ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

3.3.3 Συμπέρασμα

Ενώσεις Mg_2Si με προσμίξεις Sb ($\text{Mg}_2\text{Si}_{1-y}\text{Sb}_y$, $0 \leq y \leq 0.04$) και Bi ($\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Bi}_x$, $0 \leq x \leq 0.035$) παρασκευάστηκαν με συνδυασμό μηχανικής άλεσης και από αντίδραση στερεάς κατάστασης και πυροσυσσωμάτωση και έπειτα εξετάστηκαν οι Θ/H ιδιότητες. Η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων βρέθηκαν να αυξάνονται μονότονα με την περιεκτικότητα του Sb . Παρατηρήθηκε ανομοιογένεια φορέων η οποία αυξήθηκε στην υψηλότερη περιεκτικότητα Sb . Οι τοπικές ανομοιογένειες παρατηρήθηκαν στο SEM όπου αναδείχθηκε η ύπαρξη περιοχών πλουσιότερων και φτωχότερων σε Sb .

Η συγκέντρωση ελευθέρων φορέων, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ο συντελεστής Seebeck και η θερμική αγωγιμότητα επηρεάστηκαν σε μεγάλο βαθμό από την ενσωμάτωση Sb και Bi που δρουν ως δότες στο υλικό. Ως εκ τούτου, οι απόλυτες τιμές του συντελεστή Seebeck μειώθηκαν με αύξηση της περιεκτικότητας σε Sb και Bi , ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα

αυξήθηκε λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης φορέων. Η θερμική αγωγιμότητα μειώθηκε με αύξηση του ποσοστού του Sb και Bi, λόγω της σκέδασης πλέγματος των φωνονίων. Αυτό το χαρακτηριστικό αποδίδεται στη διακύμανση μάζας που εισήχθη από την αντικατάσταση Si/Sb και Si/Bi, καθώς και στη μείωση του μεγέθους των κόκκων. Η μέγιστη τιμή του ZT για το $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.915}\text{Sb}_{0.015}$ που παρασκευάστηκε με 2% περίσσεια Mg ήταν 0.46 στους 810 K, ενώ για το $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.97}\text{Bi}_{0.03}$ ήταν 0.68 στους 810 K. Περίσσεια Mg δεν οδήγησε σε υψηλότερες τιμές ZT.

Μαρία Ιωάννου

3.4 Θ/Η ιδιότητες υλικών (μήτρας) CoSi

Στόχος αυτής της υποενότητας είναι η σύνθεση μονοφασικού CoSi σε χαμηλές θερμοκρασίες. Μελετήθηκαν οι συνθήκες παρασκευής για το CoSi μέσω σύνθεσης στερεάς κατάστασης. Αναπτύχθηκαν δισκία τόσο με ψυχρή συσσωμάτωση όσο και με πυροσυσσωμάτωση και έπειτα έγινε μελέτη των δομικών και μορφολογικών χαρακτηριστικών τους με Περίθλαση Ακτίνων-X κόνεως και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης. Τέλος, εξετάστηκαν οι Θ/Η ιδιοτήτες τους (συντελεστής Seebeck, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα) στο θερμοκρασιακό εύρος 300-1000 K.

3.4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα εμπορικά διαθέσιμα χημικά που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την εργασία είναι: α) σκόνη κοβαλτίου και β) σκόνη πυριτίου. Η διαδικασία σύνθεσης και συσσωμάτωσης, καθώς και οι συνθήκες της αντίδρασης στερεάς κατάστασης για τη μήτρα CoSi, αναφέρθηκαν στην υποενότητα 2.2.1. Να σημειώσουμε ότι στον Πίνακα 3.13 παρουσιάζονται οι συνθήκες της θερμοκρασίας θέρμανσης (800-1000 °C) και η χρονική διάρκεια (5-25 ώρες) κατά την οποία ολοκληρώθηκε ή όχι ο σχηματισμός της φάσης CoSi (βάσει XRD). Τα υλικά που προέκυψαν μελετήθηκαν ως προς τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους μέσω των τεχνικών PXRD, SEM (υποενότητα 2.3.1). Επίσης, πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση των υλικών αυτών, μέσω της τεχνικής EDS (υποενότητα 2.3.1). Τέλος, έγιναν μελέτες των Θ/Η ιδιοτήτων (συντελεστής Seebeck, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα) τόσο σε δισκία που υπέστησαν ψυχρή συσσωμάτωση (σε διαφορετικές θερμοκρασίες και χρονικές διάρκειες) όσο και σε πυροσυσσωματωμένα δισκία σύμφωνα με ότι περιγράφηκε στην υποενότητα 2.3.2.

Πίνακας 3.13: Οι συνθήκες της θέρμανσης (θερμοκρασία, διάρκεια) κατά την οποία ολοκληρώθηκε ή όχι ο σχηματισμός της φάσης CoSi.

A/A	Θερμοκρασία (°C)	Χρονική Διάρκεια (hrs)	Παρουσία CoSi	Σχηματισμός CoSi «Ολοκληρώθηκε»	Σχηματισμός CoSi «Δεν Ολοκληρώθηκε»
1	800	5	Κορυφές CoSi ₂ και Co	--	x
2	800	10	Κορυφές CoSi ₂ και Co	--	x
3	800	25	Κορυφές CoSi ₂ και Co	--	x
4	900	5	Κορυφές CoSi ₂ και Co	--	x
5	900	10	x	x	--
6	1000	5	x	x	--
7	1000	10	x	x	--
8	1000	20	x	x	--

Αξίζει να σημειωθεί ότι για την κατασκευή δισκίων CoSi έχουν γίνει προσπάθειες με δύο μεθόδους: (α) ψυχρή συσσωμάτωση και θερμική κατεργασία και (β) πυροσυσσωμάτωση. Ως αρχικό υλικό χρησιμοποιήθηκε το προϊόν της αντίδρασης 1000 °C / 20 ώρες.

- **Ανάπτυξη δισκίων με ψυχρή συσσωμάτωση και θερμική κατεργασία**

Οι σκόρες έχουν υποστεί ψυχρή συσσωμάτωση σύμφωνα με ότι περιγράφηκε στην υποενότητα 2.2.1. Τα δισκία τοποθετήθηκαν μέσα σε crucibles Al₂O₃ σε σωλήνα χαλαζία, μέσα στον οποίο σφραγίζονται υπό κενό. Στη συνέχεια, θερμάνθηκαν σε διαφορετικές θερμοκρασίες (1000 °C, 1300 °C) για διαφορετικούς χρόνους (5-20 ώρες). Όλα τα υλικά εξετάστηκαν με βάση τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους (υποενότητα 2.3.1). Τέλος, μετρήθηκαν οι Θ/Η ιδιότητες σύμφωνα με ότι αναφέρθηκε στην υποενότητα 2.3.2.

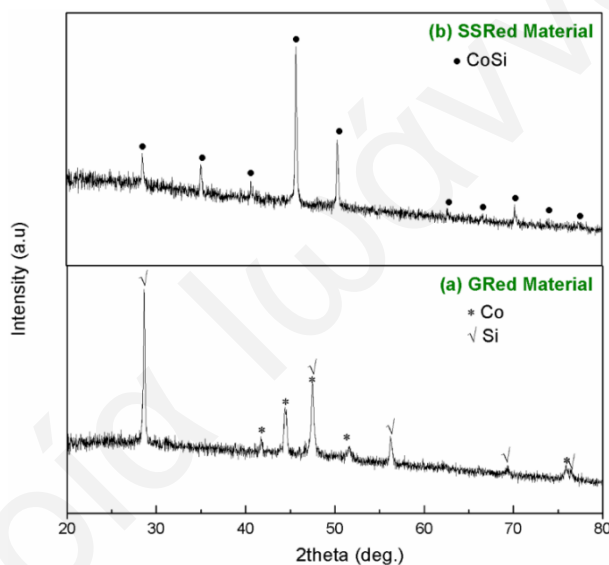
- **Πυροσυσσωματωμένα Δισκία (HPed δισκία)**

Ακολουθείται η πειραματική διαδικασία που έχει ήδη αναφερθεί στην υποενότητα 2.2.1. Σε αυτά τα υλικά, μετρήθηκαν οι Θ/Η ιδιότητες (υποενότητα 2.3.2) μετά από διαφορετικές συνθήκες στο σύστημα Hot Press.

3.4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Περίθλαση ακτίνων-Χ κόκκων

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι σκόνες κοβαλτίου και πυριτίου αλέθονται μέσα σε γουδί υπό ατμόσφαιρα αργού, ώστε να γίνει καλή ανάμιξη των σκονών, οι οποίες θα χρησιμοποιηθούν ως αρχικό υλικό για τις θερμικές κατεργασίες. Στο Σχήμα 3.42a παρουσιάζεται το ακτινογράφημα PXRD του αλεσμένου υλικού (GR), όπου είναι εμφανές ότι μόνο κορυφές των Co και Si. Μετά την θερμική κατεργασία (SSR), το υλικό βρέθηκε να έχει την απλή φάση CoSi, δες Σχήμα 3.42b (μετά από θέρμανση στους 1000°C για 20 ώρες). Μετά την πυροσυσσωμάτωση, τα ακτινογραφήματα PXRD παρουσιάζουν και πάλι την απλή φάση CoSi.



Σχήμα 3.42: Ακτινογραφήματα PXRD του αλεσμένου υλικού σε γουδί (a) και του υλικού που προέκυψε από αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 1000 °C για 20 ώρες (b).

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Φασματοσκοπία Ενεργειακής Σκέδασης Ακτίνων-Χ

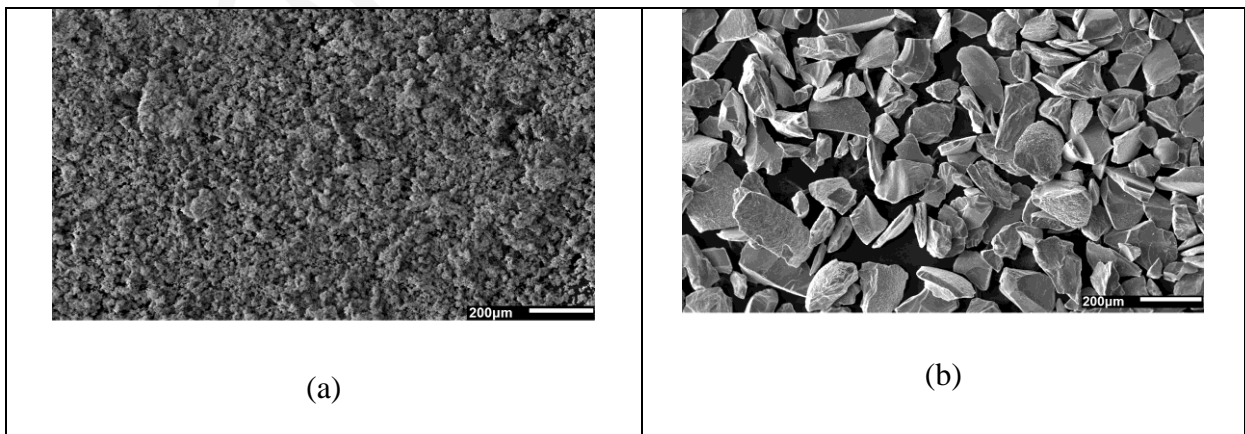
Εικόνες SEM, φαίνονται στο Σχήμα 3.43, απεικονίζουν αλλαγές στην μορφολογία, των αρχικών υλικών (Co και Si, Σχήμα 3.43a, 3.43b, αντίστοιχα) και το παραγόμενο υλικό από SSR (Σχήμα 3.43c-h).

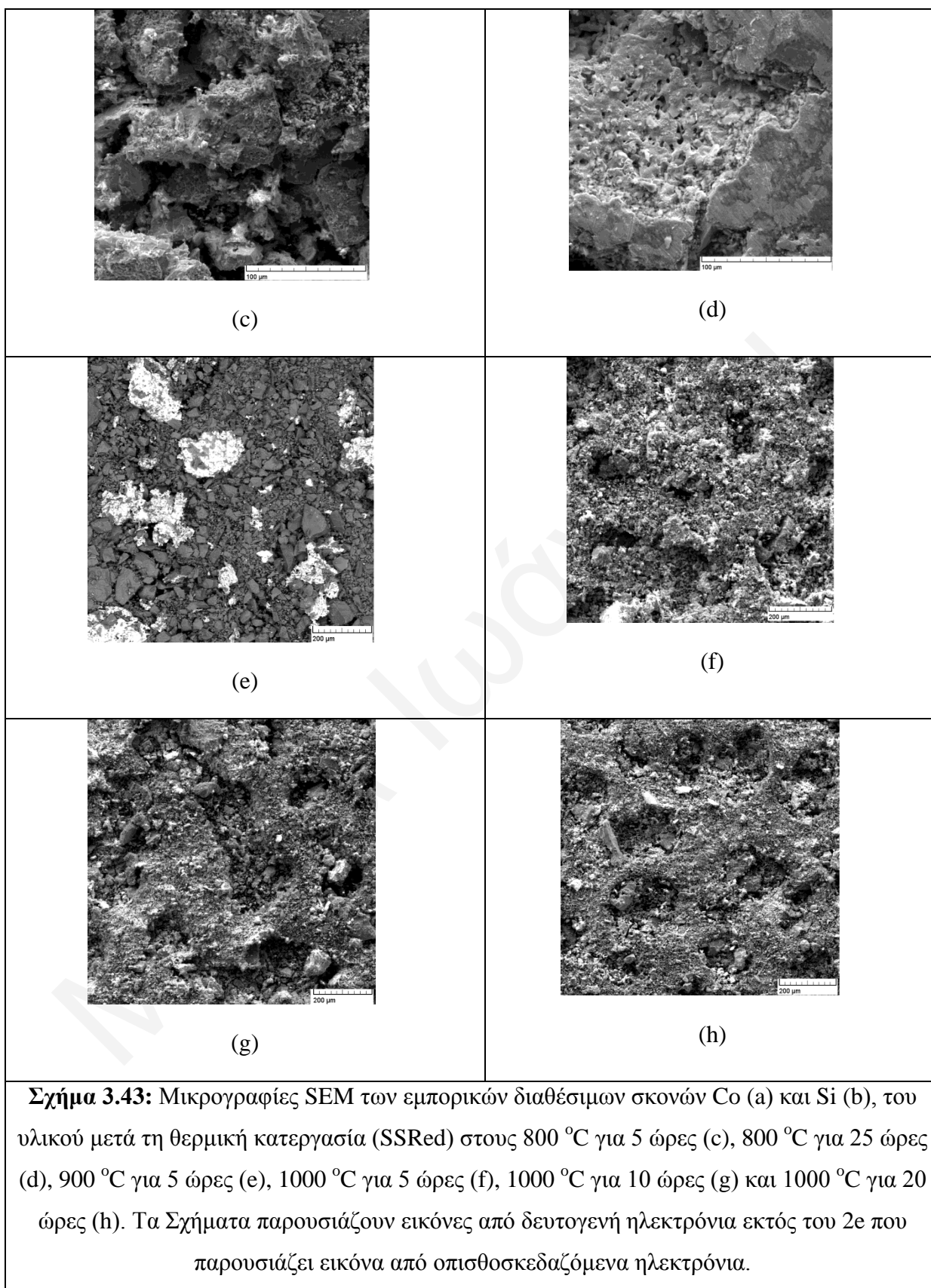
Το Σχήμα 3.43 δείχνει τη μορφολογία των εμπορικών διαθέσιμων σκονών και του παραγόμενου υλικού / σκόνες από την τεχνική SSR. Η σκόνη Si, χαρακτηρίζεται από μεγάλα

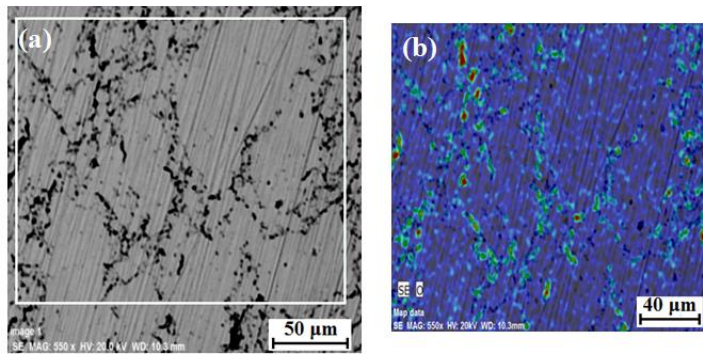
μεγέθη σωματιδίων με σχετικά στρογγυλό σχήμα και λεία επιφάνεια, όπως φαίνεται από την εικόνα SEM (Σχήμα 3.43b), ενώ η σκόνη Co (Σχήμα 3.43a) παρουσιάζει διαφορετική κατανομή σωματιδίων.

Όλες οι φωτογραφίες στο Σχήμα 3.43 ταιριάζουν με τον Πίνακα 3.13, στον οποίο παρουσιάζονται οι συνθήκες θέρμανσης καθώς και οι φάσεις που παρουσιάζονται στο κάθε υλικό. Πιο συγκεκριμένα, μετά τη θερμική κατεργασία, στο Σχήμα 3.43e, παρουσιάζεται η εικόνα των οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων, στην οποία είναι εμφανείς οι φάσεις CoSi_2 (σκοτεινή περιοχή) και Co (φωτεινή ζώνη), σε συμφωνία με την ανάλυση XRD. Πολύ λεπτές και συσσωματωμένες (agglomerate) σκόνες παρήχθησαν από την τεχνική SSR στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$ λόγω συγκόλλησης σωματιδίων της σκόνης (welding of powder particles) (Σχήμα 3.43f-h).

Αξίζει να σημειωθεί ότι, με βάση τις μετρήσεις EDX, παρατηρείται μικρή ποσότητα οξυγόνου στα όρια των κόκκων, η οποία αποδίδεται στην παρουσία μικρής ποσότητας οξυγόνου κατά την πυροσυσσωμάτωση στο σύστημα υψηλών θερμοκρασιών (το σύστημα προφυλασσόταν όσο μπορούσαμε από οξυγόνο). Έτσι, στο Σχήμα 3.44a φαίνονται τα όρια κόκκων στην επιφάνεια δισκίου μήτρας CoSi όπου παρατηρήθηκαν από εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων. Η χαρτογράφηση EDX χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της κατανομής όλων των στοιχείων. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων, η κατανομή των Co και Si βρέθηκε να είναι ομοιόμορφη, ενώ παρατηρήθηκε επίσης μικρή ποσότητα οξυγόνου. Στο Σχήμα 3.44b παρουσιάζεται η κατανομή του οξυγόνου για τη μήτρα CoSi. Τέλος, παρατηρήθηκαν πόροι, οι οποίοι οφείλονται στη μη καλή συσσωμάτωση του δισκίου (πορώδες).







Σχήμα 3.44: Εικόνα οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) και ο χάρτης κατανομής EDX του στοιχείου O της μήτρας CoSi (a, b). Το σχεδιάγραμμα του χρωματισμού ακολουθείται από μια κλίμακα ουράνιου τόξου, από μπλε (ελάχιστη συγκέντρωση) σε κόκκινο (μέγιστη συγκέντρωση) και δεν αντιστοιχεί σε ποσοτικά αποτελέσματα. Το λευκό πλαίσιο στην εικόνα BSE (a) παρουσιάζει την περιοχή όπου έγινε η στοιχειακή χαρτογράφηση (elemental mapping).

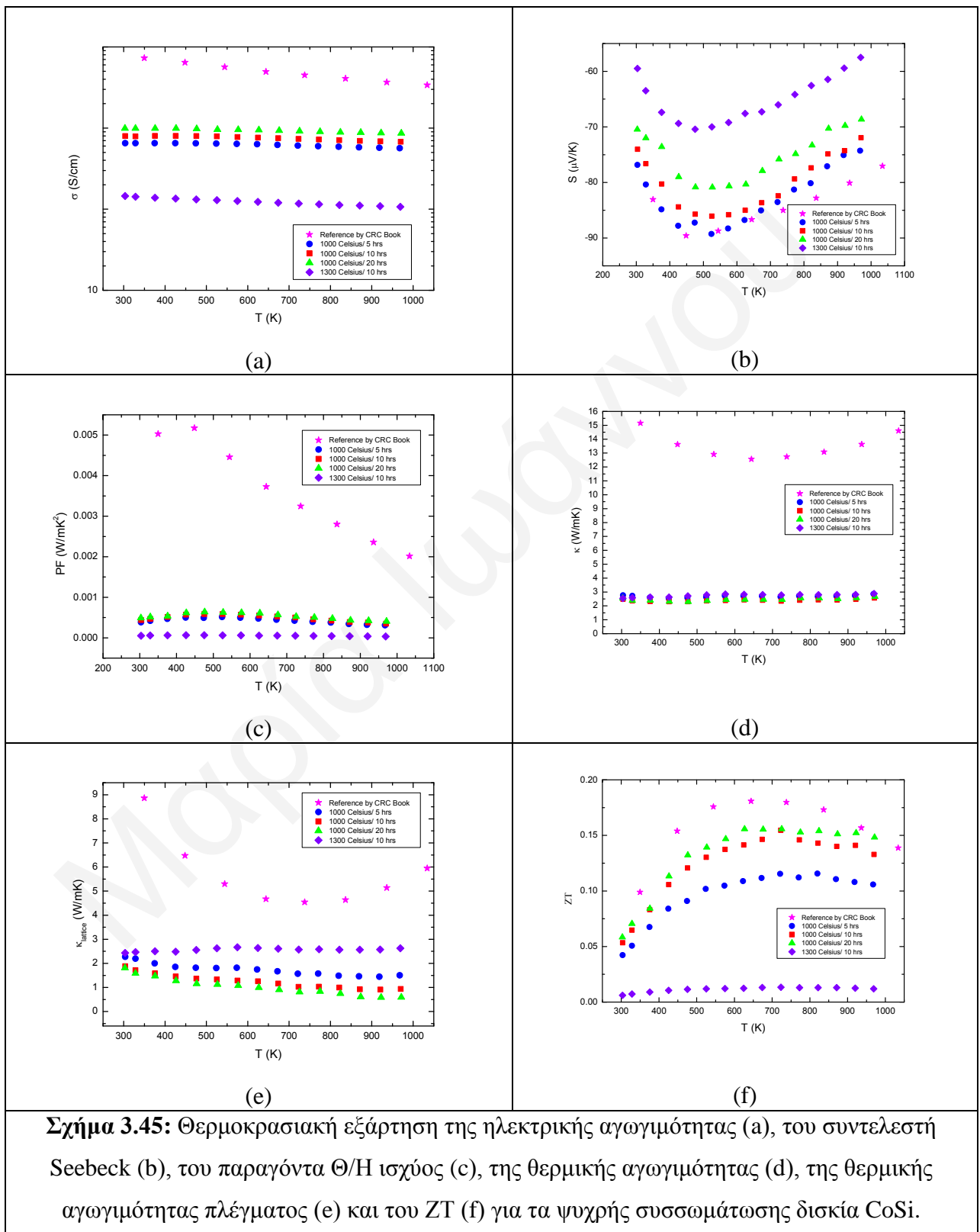
Θ/Η Ιδιότητες

- **Δισκία με ψυχρή συσσωμάτωσης**

Σε γενικές γραμμές, η ηλεκτρική αγωγιμότητα (Σχήμα 3.45a) μειώνεται ελαφρά με αύξηση της θερμοκρασίας σύνθεσης και φτάνει σε σταθερές τιμές σε υψηλές θερμοκρασίες. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η θερμική αγωγιμότητα (Σχήμα 3.45d) επηρεάζονται από την ποσότητα των πόρων στα δισκία ψυχρής συσσωμάτωσης CoSi.

Ο συντελεστής Seebeck (Σχήμα 3.45b) έχει την τυπική συμπεριφορά στο σύστημα CoSi τόσο στα δισκία με ψυχρή συσσωμάτωση όσο και στα πυροσυσσωματωμένα δισκία (βλέπε Σχήμα 3.45b), όπου το πρόσημο ήταν αρνητικό για όλα τα δείγματα, δείχνοντας n-τύπου ημιαγωγό, και είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [1]. Ο παραγόντα Θ/H ισχύος (σS^2) (Σχήμα 3.45c) όλων των δισκίων ψυχρής συσσωμάτωσης κυμαίνεται από $5 \cdot 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ σε $6 \cdot 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ στους 810 K, όπου η τιμή είναι χαμηλότερη σε σχέση με τη βιβλιογραφία [1] ($3.8 \cdot 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ στους 810 K), λόγω της χαμηλότερης τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του συντελεστή Seebeck. Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (Σχήμα 3.45e) ακολουθεί την τυπική τάση για τα Θ/H υλικά και μειώνεται με τη θερμοκρασία στο εύρος των 300-1000 K, αλλά είναι πολύ χαμηλή σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς ([1]), λόγω της κακής συσσωμάτωσης των κόκκων.

Όμως, το ZT (Σχήμα 3.45f) μειώθηκε σε αυτά τα δείγματα, σε σχέση με το δείγμα αναφοράς (CRC Book) και αυτό επιτεύχθηκε λόγω των πολύ χαμηλότερων τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



- **Πυροσυσσωματωμένα δισκία (HPed δισκία)**

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των πυροσυσσωματωμένων δισκίων CoSi παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.46a. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας και αποτελεί τυπική τάση του υλικού. Αξίζει να σημειωθεί ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων, που παρασκευάστηκαν από πυροσυσσωμάτωση, ήταν υψηλότερη από εκείνη των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με ψυχρή συσσώματωση, όπως αναμενόταν, μιας και η ποιότητα των δισκίων αντικατοπτρίζεται από την ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Το Σχήμα 3.46b παρουσιάζει την εξάρτηση του συντελεστή Seebeck από τη θερμοκρασία, των πυροσυσσωματωμένων δισκίων CoSi με διαφορετικές συνθήκες. Όλα τα δείγματα έχουν n-τύπο συντελεστή Seebeck σε όλο το θερμοκρασιακό εύρος, υποδηλώνοντας ότι οι φορείς τύπου ηλεκτρονίων κυριαρχούν στις ιδιότητες μεταφοράς. Η απόλυτη τιμή του συντελεστή Seebeck για το δείγμα 1000°C/80MPa/1 ώρα είναι μεγαλύτερη από τα άλλα δείγματα. Αξίζει να σημειωθεί, ότι αυτό το δείγμα έχει μεγαλύτερη τιμή συντελεστή Seebeck απ' ό,τι αυτή της [1].

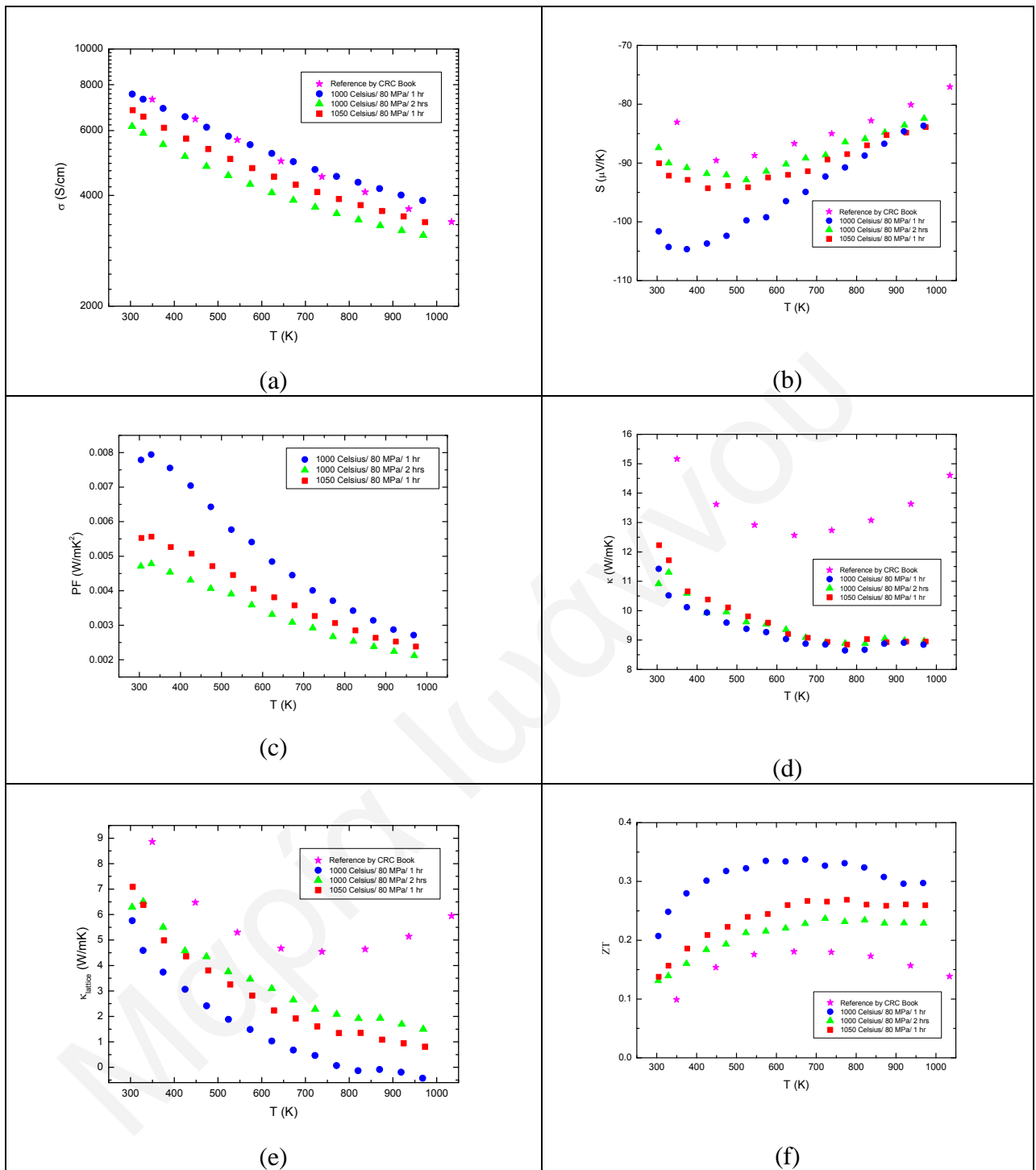
Στο Σχήμα 3.46c παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση του παραγόντα Θ/H ισχύος για όλα τα δείγματα. Στο δείγμα 1000°C/80MPa/1 ώρα ο παραγόντα Θ/H ισχύος είναι υψηλότερος σε σύγκριση με εκείνους των άλλων δειγμάτων σε όλο το εύρος θερμοκρασίας, διότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα και η απόλυτη τιμή του συντελεστή Seebeck ήταν υψηλότερες από ότι στα άλλα δείγματα.

Στο Σχήμα 3.46d φαίνεται η εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία. Η θερμική αγωγιμότητα όλων των δειγμάτων μειώνεται μονότονα με αύξηση της θερμοκρασίας στο διερευνούμενο εύρος. Αυτό θεωρείται ότι προκαλείται από αυξημένες/ενισχυμένες ταλαντώσεις πλέγματος λόγω αύξησης της θερμοκρασίας. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 3.46e, η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος όλων των δειγμάτων μειώνεται με αύξησης της θερμοκρασίας.

Η υψηλότερη τιμή του συντελεστή Θ/H απόδοσης, ZT (Σχήμα 3.46f), εμφανίστηκε στο δείγμα που παρασκευάστηκε από αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 1000 °C για 20 ώρες και στη συνέχεια πυροσυσσωματώθηκε (1000°C/80MPa/1 ώρα), και είναι υψηλότερη από εκείνη των άλλων δειγμάτων που παρασκευάζονται από διαφορετικές συνθήκες στη πυροσυσσωμάτωση. Η βελτίωση του ZT στο δείγμα 1000°C/80MPa/1 ώρα επιτυγχάνεται τόσο λόγω αύξησης του παραγόντα Θ/H ισχύος όσο και μείωσης της θερμικής αγωγιμότητας.

Έτσι, σύμφωνα με όλες τις δομικές μελέτες (υποενότητα 3.4.2.2) και τις Θ/Η μετρήσεις (υποενότητα 3.4.2.2), σε δισκία τόσο ψυχρής συσσωμάτωσης όσο και πυροσυσσωμάτωσης, οι τελικές συνθήκες που θα χρησιμοποιηθούν απ' εδώ και πέρα για κατασκευή της καλύτερης μήτρας CoSi, η οποία στη πορεία θα χρησιμοποιηθεί για τη κατασκευή των νανοσύνθετων υλικών CoSi, είναι το SSRed υλικό που προκύπτει από τη θερμική κατεργασία 1000 °C για 20 ώρες και στη συνέχεια πυροσυσσωματώνεται στο μονοαξονικό σύστημα υψηλών θερμοκρασιών στους 1000°C με πίεση 80MPa για 1 ώρα.

Μαρία Ιωάννου



Σχήμα 3.46: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (a), του συντελεστή Seebeck (b), του παραγόντα Θ/H ισχύος (c), της θερμικής αγωγιμότητας (d), της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (e) και του ZT (f) για τα πυροσυσσωματωμένα δισκία CoSi.

3.4.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος μας ήταν η σύνθεση μονοφασικού CoSi , η οποία και επιτεύχθηκε επιτυχώς. Μελετήθηκαν τόσο οι συνθήκες σύνθεσης μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης όσο και οι Θ/Η ιδιότητες της μήτρας CoSi , με διαφορετικές θερμοκρασίες και χρονικές διάρκειες τόσο κατά τη διάρκεια της ψυχρής συσσωμάτωσης όσο και κατά την πυροσυσσωμάτωση.

Συμπερασματικά, η μήτρα CoSi έχει παραχθεί επιτυχώς μέσω μηχανικής μίξης των στοιχείων Co και Si σε γουδί, ακολουθήθηκε ψυχρή συσσωμάτωση για την παρασκευή δισκίων και ακολούθως θέρμανση στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$ για 20 ώρες. Μετά το τέλος της θερμικής κατεργασίας, τα δισκία αλέστηκαν. Η σκόνη που προέκυψε φορτώθηκε σε καλούπι γραφίτη 10 mm και πυροσυσσωματώθηκε στο μονοαξονικό σύστημα υψηλών θερμοκρασιών στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$ με πίεση 80MPa για 1 ώρα. Στο υλικό αυτό, οι Θ/Η ιδιότητες ήταν σε συμφωνία με τις τυπικές τάσεις CoSi που αναφέρθηκαν από άλλες μελέτες. Να σημειώσουμε ότι έχουν γίνει μελέτες Θ/Η ιδιοτήτων και σε δισκία με ψυχρή συσσωμάτωση όπου τα αποτελέσματα ήταν αποθαρρυντικά λόγω της κακής συσσωμάτωσης των κόκκων.

Τέλος, στο επόμενο κεφάλαιο θα παρουσιαστεί η παρασκευή νανοσύνθετων υλικών CoSi , με διαφορετικά είδη και συγκεντρώσεις νανο-σκονών, που θα χρησιμοποιηθούν ως διεσπαρμένη φάση στη παραπάνω μήτρα, με στόχο να φτάσουμε σε ενώσεις με χαμηλότερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας και με βελτιωμένες τιμές ZT.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΝΑΝΟΣΥΝΘΕΤΩΝ Θ/Η ΠΥΡΙΤΙΔΙΩΝ (Mg_2Si , $CoSi$)

Σε αυτό το Κεφάλαιο δίνεται έμφαση στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας και γίνεται λόγος για τη κατασκευή και τη μελέτη νανοσύνθετων $CoSi$ μέσω εισαγωγής μεταλλικών νανοσωματιδίων, SiO_2 , Al_2O_3 , και Si_3N_4 , μέσα στη Θ/Η μήτρα πυριτιούχου κοβαλτίου ($CoSi$). Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος των νανοσύνθετων υλικών και έγινε μια συγκριτική ανάλυση με τη Θεωρία Ενεργού Μέσου, έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση των νανοσωματιδίων καθώς και του πορώδους στη μήτρα $CoSi$, καθώς επίσης των νανο- SiO_2 στο σύστημα Mg_2Si / SiO_2 . Γίνεται προσπάθεια διερεύνησης των μηχανισμών που υπεισέρχονται στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος μέσω της Θεωρίας Ενεργού Μέσου και συζητούνται οι συνεισφορές των διαφόρων φάσεων. Προκύπτουν τελικά και συνεισφορές από επιπλέον μηχανισμούς που αποδίδονται στην ύπαρξη νανοφάσεων.

4.1 Δομικός χαρακτηρισμός και Θ/Η ιδιότητες των πυροσυσσωματωμένων δισκίων $CoSi$ νανοσύνθετων υλικών με νανο- SiO_2

Στόχος της εργασίας αυτής είναι η κατασκευή και η μελέτη νανοσύνθετων $CoSi$ μέσω εισαγωγής νανοσωματιδίων, μεταλλικού-οξειδίου SiO_2 , μέσα σε Θ/Η μήτρα πυριτιούχου κοβαλτίου ($CoSi$). Το υλικό της μήτρας παρασκευάστηκε μέσω σύνθεσης στερεάς κατάστασης και τα νανο- μεταλλικά-οξείδια, SiO_2 , εισήχθησαν με μηχανική μίξη. Οι αναμεμειγμένες σκόνες πυροσυσσωματώνονται για την κατασκευή των νανοσύνθετων υλικών. Οι δομικές και μορφολογικές τροποποιήσεις μελετήθηκαν με Περίθλαση Ακτίνων-Χ κόνεως και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης. Ακολουθήθηκαν οι Θ/Η ιδιότητες των υλικών (φαινόμενο Hall, συντελεστής Seebeck, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα) στο θερμοκρασιακό εύρος από 300-1000 K. Τέλος, ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος των νανοσύνθετων και έγινε μια συγκριτική ανάλυση με τη Θεωρία Ενεργού Μέσου για να μελετηθεί η επίδραση της νανο- SiO_2 , καθώς και το πορώδες στη μήτρα $CoSi$.

4.1.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα εμπορικώς διαθέσιμα χημικά σε αυτή την ενότητα που χρησιμοποιήθηκαν είναι: α) σκόνη κοβαλτίου, β) σκόνη πυριτίου και γ) νανοσκόνη SiO_2 (5-15 nm σωματίδια). Όλοι οι χειρισμοί διεξήχθησαν σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (Mbraun), υπό Ar.

Οι συνθήκες σύνθεσης και συσσωμάτωσης, τόσο για τη μηχανική μίξη όσο και για τη θερμική επεξεργασία, για τη μήτρα CoSi, αναφέρθηκαν στην υποενότητα 2.2.1. Έπειτα, ακολουθήθηκε η σύνθεση των νανოსύνθετων υλικών $\text{CoSi} / x \text{SiO}_2$, μέσω πυροσυσσωμάτωσης, όπου και περιγράφηκε στην υποενότητα 2.2.2. Τα υλικά που προέκυψαν μελετήθηκαν ως προς τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους μέσω των τεχνικών PXRD και SEM, αντίστοιχα (υποενότητα 2.3.1). Επίσης, πραγματοποιήθηκε και η στοιχειακή ανάλυση των υλικών αυτών, μέσω της τεχνικής EDS (υποενότητα 2.3.1). Τέλος, στα πυροσυσσωματωμένα δισκία εκτελέστηκαν μετρήσεις για τις Θ/Η ιδιότητές τους, σύμφωνα με ότι περιγράφηκε στην υποενότητα 2.3.2.

4.1.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο στόχος είναι να αναπτυχθούν σύνθετα υλικά που αποτελούνται από (α) μήτρα με δομικά χαρακτηριστικά της τάξης των μικρομέτρων και (β) διεσπαρμένη φάση με δομικά χαρακτηριστικά της τάξης των νανομέτρων.

Σκόνες κοβαλτίου και πυριτίου (α) υπέστησαν μηχανική μίξη μέσα σε γουδί, έτσι ώστε να αναμιχθούν καλά και να παρθούν λεπτές σκόνες, (β) ακολούθως υπέστησαν ψυχρή συσσωμάτωση και θέρμανση, προκειμένου να παρθεί καθαρό μονοφασικό πυριτιούχο κοβάλτιο (CoSi) μέσω αντίδρασης στερεάς φάσης κατάστασης, (γ) αναμείχθηκαν με τα νανομεταλλικά-οξειδία, SiO_2 μέσω μηχανικής μίξης και τέλος (δ) πυροσυσσωματώθηκαν για το σχηματισμό των νανοςύνθετων, προκειμένου να αξιολογηθούν οι Θ/Η ιδιότητες.

Σύνθεση και Δομικός Χαρακτηρισμός

Στο Σχήμα 4.1a παρουσιάζεται το ακτινογράφημα PXRD του υλικού μετά τη μηχανική μίξη, όπου είναι εμφανές ότι μόνο κορυφές των Co και Si προσδιορίζονται. Μετά την θερμική κατεργασία (1000 °C για 20 ώρες), το υλικό βρέθηκε να είναι το μονοφασικό CoSi, δες Σχήμα 4.1b. Μετά την πυροσυσσωμάτωση, για το σχηματισμό των νανοςύνθετων $\text{CoSi} / x \text{SiO}_2$, τα ακτινογραφήματα PXRD παρουσιάζουν και πάλι το μονοφασικό CoSi, όπως αναμένεται. Το

SiO₂ δε φαίνεται στο PXRD λόγω μικρής συγκέντρωσης (για κάποια δείγματα) καθώς επίσης άμορφης κατάστασης.

Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζεται η πυκνότητα των πυροσυσσωματωμένων νανοσύνθετων δισκίων CoSi / x SiO₂ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε SiO₂. Γενικά, η πυκνότητα (ρ) ενός υλικού υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση $\rho = m/V$, όπου m η ποσότητα μάζας του υλικού στη μονάδα του όγκου (V). Πιο συγκεκριμένα, η μετρούμενη πυκνότητα ($\rho_{\text{πειραματική}}$) συγκρίνεται με τη τιμή της πυκνότητας που λαμβάνεται χρησιμοποιώντας τον κανόνα των μιγμάτων ($\rho_{\text{θεωρητική}}$) και έπειτα προσδιορίζεται το επί τοις εκατό πορώδες (% Porosity) (Σχήμα 4.2). Τα δείγματα ζυγίζονται με ακρίβεια σε ένα ηλεκτρονικό ζυγό ακριβείας 0.1 mg. Καταγράφεται η μάζα τους σε gr. Έπειτα, μετρείται το πάχος και η διάμετρος των πυροσυσσωματωμένων δισκίων, με παχύμετρο, σε 4-5 διαφορετικές περιοχές και λαμβάνονται οι μέσοι όροι τους σε mm. Με βάση αυτές τις τιμές υπολογίζεται ο όγκος (V) και στη συνέχεια η $\rho_{\text{πειραματική}}$. Η θεωρητική πυκνότητα των νανοσύνθετων υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας κάθε συστατικό με τη θεωρητική πυκνότητα του (σε g/cm³) σύμφωνα με τη πιο κάτω σχέση:

$$\rho_{\text{θεωρητική}} = f_1 \cdot \rho_1 + f_2 \cdot \rho_2 \quad , \quad (4.1)$$

όπου f_1 και ρ_1 είναι το κλάσμα όγκου και η πυκνότητα της μήτρας και f_2 και ρ_2 για τη δεύτερη φάση. Έτσι, έχοντας υπολογίσει τις πειραματικές και θεωρητικές πυκνότητες, του κάθε δείγματος, μπορούμε να υπολογίσουμε την επί τοις εκατό πυκνότητα (% ρ) σύμφωνα με τη σχέση:

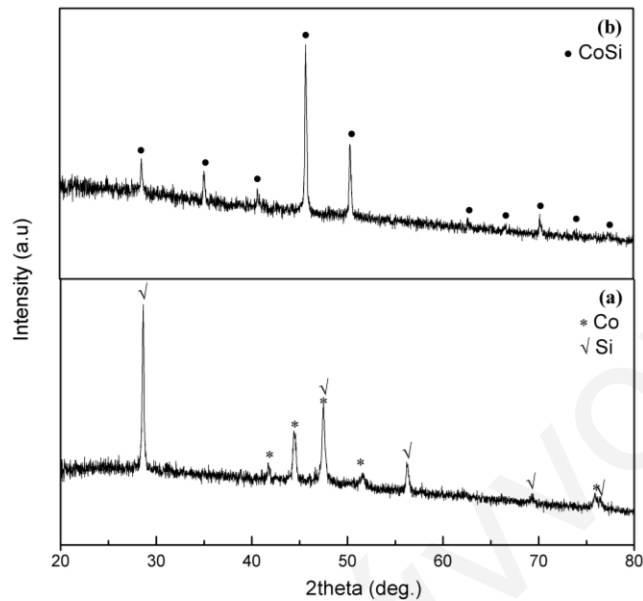
$$\% \rho = \frac{\rho_{\text{πειραματική}}}{\rho_{\text{θεωρητική}}} \cdot 100 \quad . \quad (4.2)$$

Τέλος, το % πορώδες (% Porosity) υπολογίζεται από τη σχέση:

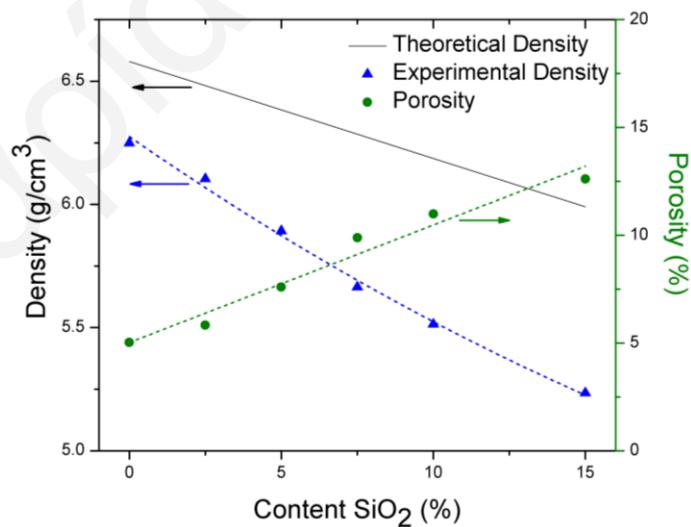
$$\% \text{ Porosity} = 100 - \% \rho \quad . \quad (4.3)$$

Η θεωρητική πυκνότητα των πυροσυσσωματωμένων δισκίων ($\rho_{\text{θεωρητική}}$), παρουσιάζεται επίσης στο Σχήμα 4.2 με συνεχή γραμμή, και αναμένεται να μειωθεί από 6.58 g/cm³ έως 5.99 g/cm³ με τη συγκέντρωση SiO₂ (έως 15.0%) με βάση τον κανόνα μιγμάτων (Σχέση 4.1). Η πυκνότητα των δισκίων ($\rho_{\text{πειραματική}}$) βρέθηκε να μειώνεται μονότονα από 6.25 g/cm³ έως 5.23 g/cm³. Είναι σαφές ότι αυτές οι τιμές ήταν χαμηλότερες από εκείνες που αναμένονται με βάση την Σχέση 4.1 και αυτό αποδίδεται στο αυξημένο πορώδες, βλ. κύκλους στο Σχήμα 4.2. Το

πορώδες φαίνεται να αυξάνεται με την εισαγωγή SiO_2 , ενώ πυροσυσσωμάτωση σε υψηλότερη θερμοκρασία δε βελτιώνει την πυκνότητα των δισκίων (βλέπε υποενότητα 4.1.2).



Σχήμα 4.1: Ακτινογραφήματα PXRD του μηχανικά αλεσμένου υλικού (a) και του υλικού μετά την αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 1000 °C για 20 ώρες (b). Τα σύμβολα, γεμάτος κύκλος, αστέρι και τικ, αντιστοιχούν στις φάσεις CoSi, Co και Si, αντίστοιχα.

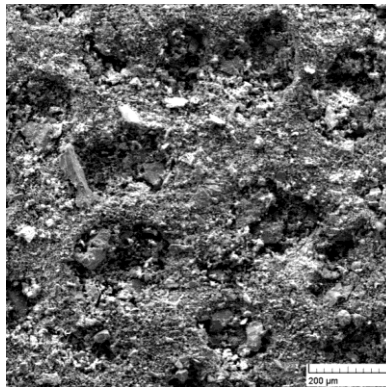


Σχήμα 4.2: Θεωρητική πυκνότητα, πειραματική πυκνότητα και το πορώδες των πυροσυσσωματωμένων $(1-x) \text{CoSi} / x \text{SiO}_2$ νανοςύνθετων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας SiO_2 .

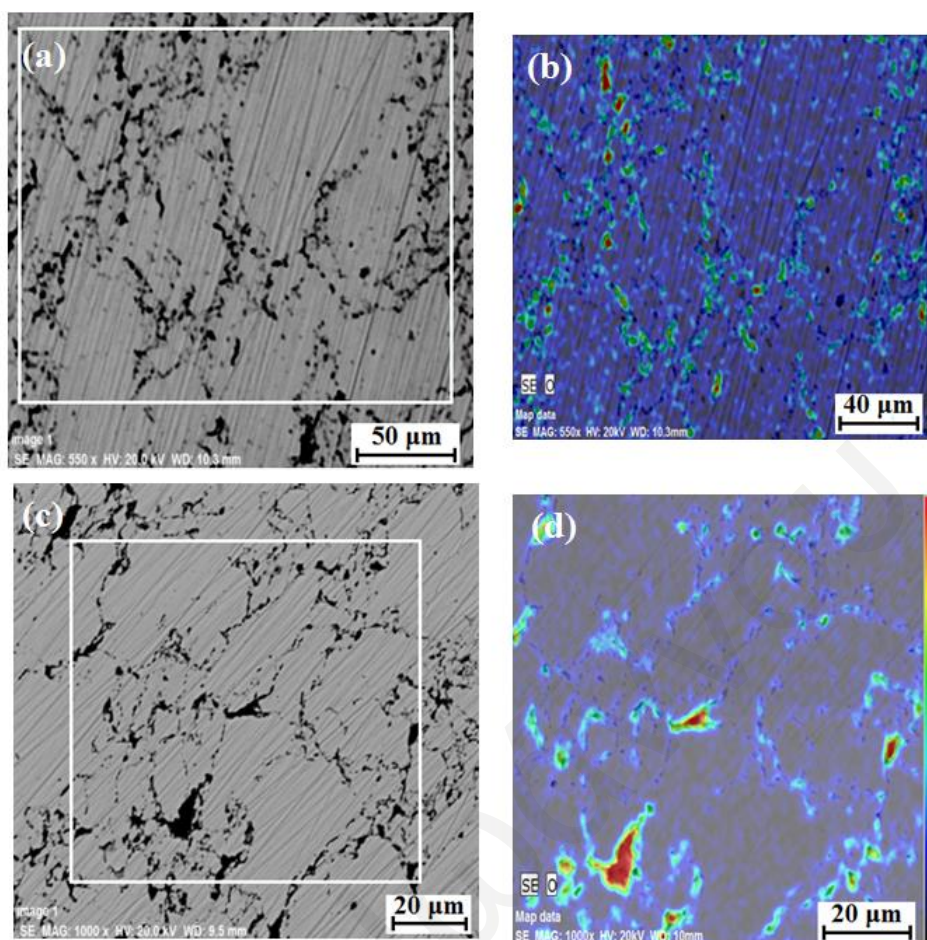
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Στοιχειακή Ανάλυση

Προκειμένου να μελετηθεί η μορφολογία της μήτρας CoSi και των νανοσύνθετων CoSi / x SiO₂, οι σκόνες και τα πυροσυσσωματωμένα δείγματα εξετάστηκαν από SEM / EDX (δες Σχήμα 4.3-4.4). Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζει τη παρασκευασμένη σκόνη υλικού πριν τη πυροσυσσωμάτωση, η οποία αποτελείται από λεπτούς κόκκους και συσσωματώματα.

Τα όρια των κόκκων στην επιφάνεια των δισκίων CoSi / x SiO₂ παρατηρήθηκαν σαφώς από τις εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), δες Σχήμα 4.4a και 4.4c. Η χαρτογράφηση EDX χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της κατανομής όλων των στοιχείων. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων, η κατανομή των Co και Si βρέθηκε να είναι γενικά ομοιόμορφη, ενώ παρατηρήθηκε μικρή ποσότητα οξυγόνου. Στο Σχήμα 4.4b και 4.4d παρουσιάζεται η κατανομή του οξυγόνου για τα δισκία της μήτρας CoSi καθώς και του CoSi / 2.5% SiO₂, αντίστοιχα. Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχει οξυγόνο όπως και στη μήτρα αλλά υπάρχει οξυγόνο από το SiO₂. Έτσι, δεν μπορεί να αποκλειστεί και η οξείδωση του υλικού (δημιουργία SiO₂) λόγω της υψηλής θερμοκρασίας της διαδικασίας (πυροσυσσωμάτωση στους 1000 °C). Σαφώς, παρατηρείται παρουσία υψηλότερης συγκέντρωσης οξυγόνου στα όρια των κόκκων και αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί σε συσσωματώματα SiO₂ που υπάρχουν σε μικρο-κλίμακα σε όλα τα δισκία CoSi / x SiO₂. Αυτά τα συσσωματώματα γίνονται πιο εμφανή στα δείγματα με υψηλότερη συγκέντρωση SiO₂. Εκτός από τα συσσωματώματα, παρατηρήθηκαν κενά (πόροι) τα οποία αυξάνουν με τη συγκέντρωση SiO₂ και οφείλονται στη λιγότερο πυκνή συμπίεση. Γενικά, ο σχηματισμός του πορώδους μπορεί να αποδοθεί σε δύο παράγοντες: (α) την παγίδευση αερίου κατά τη διάρκεια της ανάμιξης των σκονών στο γουδί, και (β) τη συρρίκνωση κατά τη διάρκεια της στερεοποίησης [191-194].



Σχήμα 4.3: Η μορφολογία της σκόνης υλικού που λαμβάνεται μετά από θερμική κατεργασία στους 1000 °C για 20 ώρες.



Σχήμα 4.4: Εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) και οι EDX χάρτες στοιχειακής κατανομής του O για τη μήτρα CoSi (a, b) και το νανοσύνθετο CoSi / 2.5% SiO₂ (c, d). Το σύστημα χρωματισμού ακολουθεί μια κλίμακα ουράνιου τόξου, από το μπλε (ελάχιστη συγκέντρωση) στο κόκκινο (μέγιστη συγκέντρωση) και δεν αντιστοιχεί σε ποσοτικά αποτελέσματα. Το λευκό πλαίσιο στις εικόνες BSE (a,c) υποδεικνύει την περιοχή όπου διεξήχθη η στοιχειακή χαρτογράφηση.

Θ/Η Ιδιότητες

Στον Πίνακα 4.1 παραθέτονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων (συγκέντρωση φορέων, συντελεστής Seebeck, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και ευκινησία) στους 300 K για τα υλικά CoSi / x SiO₂. Το πρόσημο του συντελεστή Hall, καθώς και του συντελεστή Seebeck της μήτρας CoSi και των νανοσύνθετων CoSi ήταν αρνητικό, υποδηλώνοντας ότι η αγωγιμότητα οφείλεται κυρίως σε ηλεκτρόνια, όπως αναμενόταν. Η συγκέντρωση φορέων βρέθηκε να είναι της τάξεως των $4-5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ για όλα τα δείγματα, γεγονός που υποδηλώνει

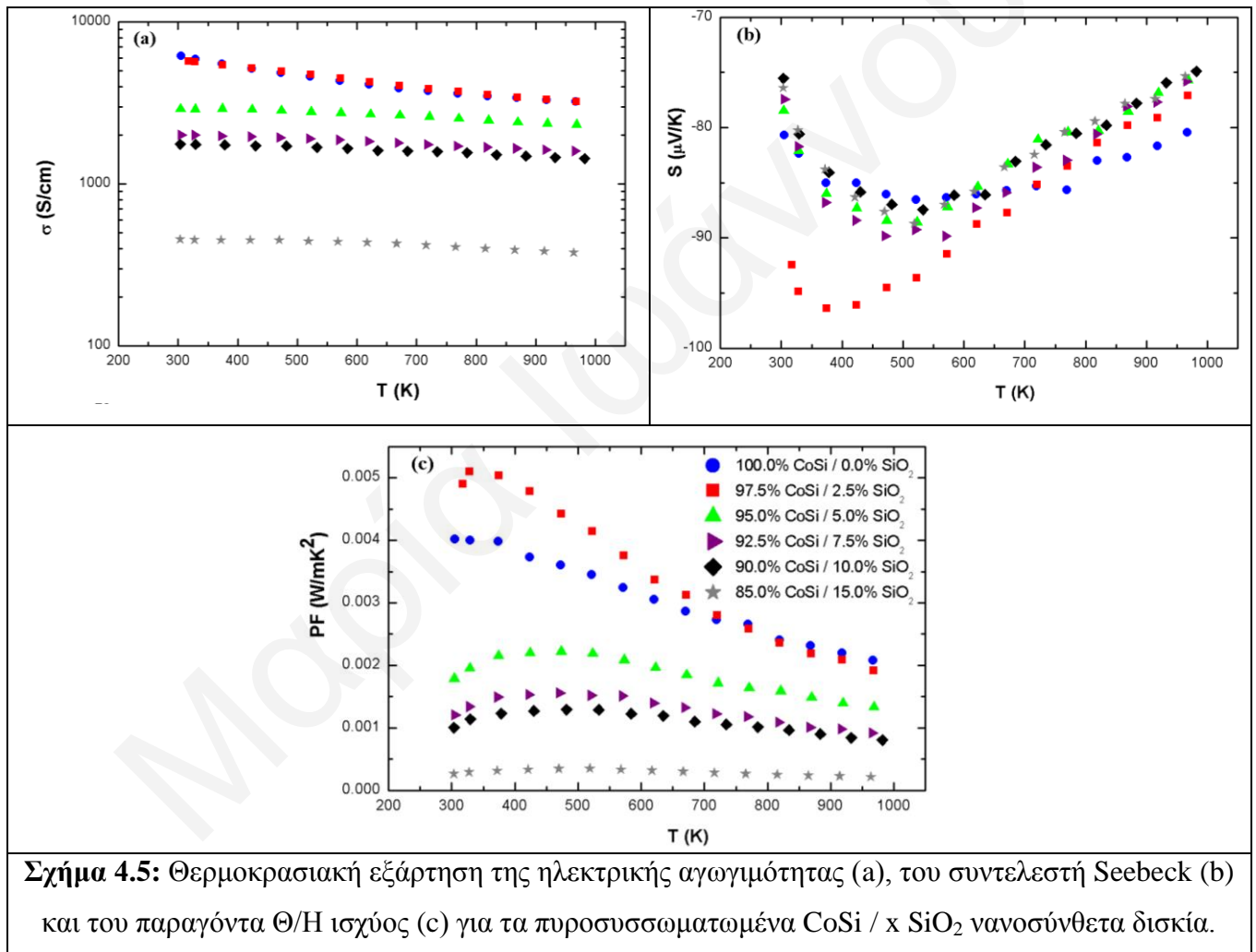
ότι η ενσωμάτωση του SiO₂ στη μήτρα δεν τους επηρεάζει σημαντικά, δες Πίνακα 4.1. Επίσης, όταν προστίθεται διαφορετική συγκέντρωση SiO₂, η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται σημαντικά και αυτό σαφώς οφείλεται στη χαμηλότερη ευκινησία (factor > 10 όταν προστίθεται 15.0% SiO₂), δες Πίνακα 4.1. Η μείωση της ευκινησίας μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη SiO₂ στα όρια των κόκκων, όπως φαίνεται από τις μελέτες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας.

Πίνακας 4.1: Θερμοηλεκτρικές Ιδιότητες νανοσύνθετων CoSi / x SiO₂ (0≤x≤15%) στους 300K.

Composition	x (%)	Συγκέντρωση Φορέων n (10 ²⁰ cm ⁻³)	Ευκινησία (cm ² /Vs)	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/cm)	Συντελεστής Seebeck (μV/K)	Θερμική Αγωγιμότητα (W/m·K)	Θερμική Αγωγιμότητα Πλέγματος (W/m·K)
100.0 CoSi: 0.0 SiO ₂	0.0	5.31	72.72	6178	-80.7	17.0	12.4
97.5 CoSi: 2.5 SiO ₂	2.5	4.26	84.07	5730	-92.5	14.7	10.2
95.0 CoSi: 5.0 SiO ₂	5.0	4.44	40.96	2910	-78.5	10.3	8.1
92.5 CoSi: 7.5 SiO ₂	7.5	4.72	26.66	2013	-77.4	7.4	5.9
90.0 CoSi: 10.0 SiO ₂	10.0	4.70	23.42	1761	-75.5	6.4	5.1
85.0 CoSi: 15.0 SiO ₂	15.0	4.36	6.54	456	-76.4	4.4	4.1

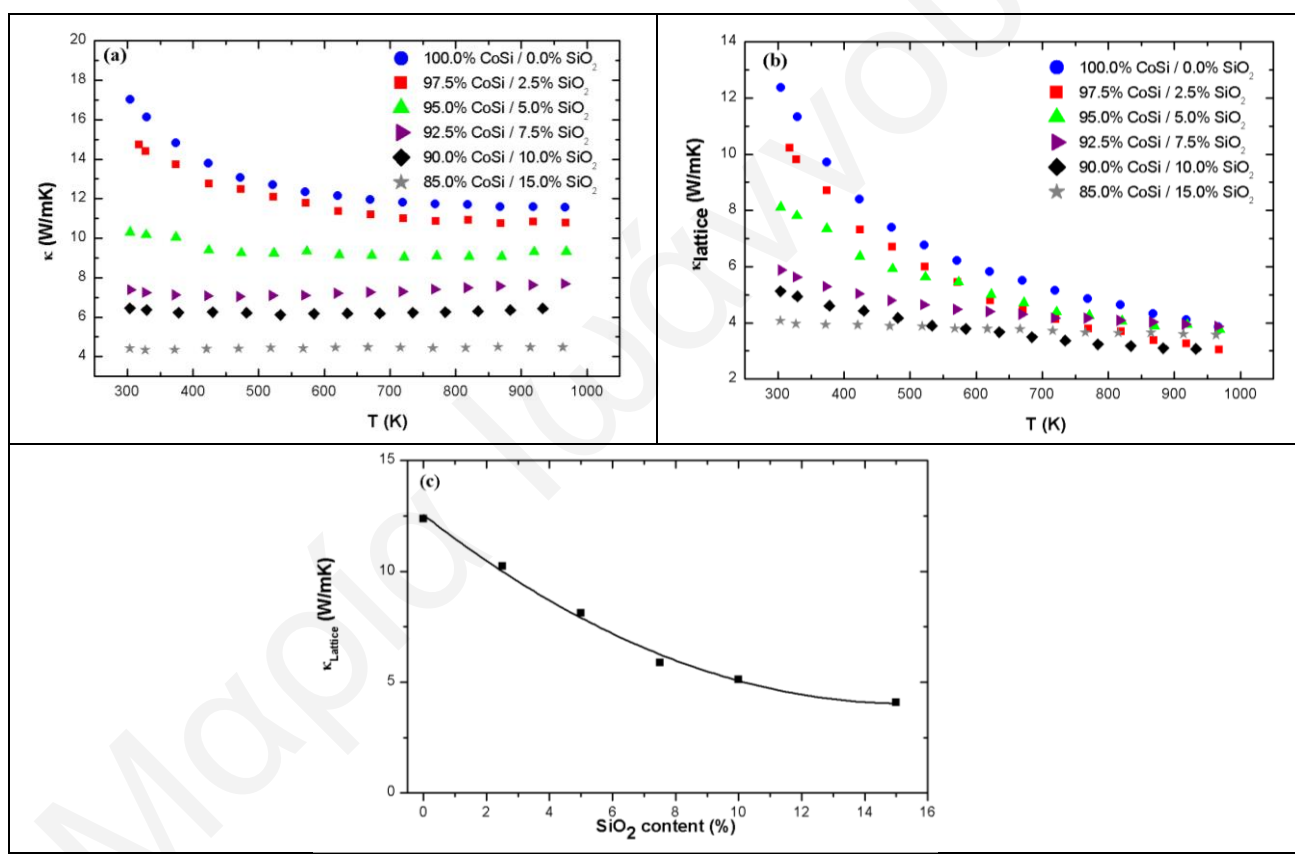
Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση (a) της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, (b) του συντελεστή Seebeck και (c) του παραγόντα Θ/Η ισχύος (σS²) των πυροσυσσωματωμένων δισκίων CoSi / x SiO₂ (0≤x≤15%). Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του CoSi υποδηλώνουν ημι-μεταλλική συμπεριφορά [195-197]. Η κλίση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία φαίνεται να αυξάνεται με τη συγκέντρωση SiO₂ και αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη συνεισφορά της SiO₂-φάσης στην ευκινησία [από 100% (6178 S/cm) στο 0% SiO₂ έχει μειωθεί στο 7.38% (456 S/cm) για 15% SiO₂]. Στο Σχήμα 4.5b παρουσιάζεται η εξάρτηση από τη θερμοκρασία του συντελεστή Seebeck των μελών CoSi / x SiO₂. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν n-τύπο συντελεστή Seebeck σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος, υποδεικνύοντας/υποδηλώνοντας ότι οι φορείς τύπου-ηλεκτρονίων κυριαρχούν οι ιδιότητες μεταφοράς και είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [1]. Οι τιμές του συντελεστή Seebeck είναι παρόμοιες για όλα τα δείγματα εκτός από το CoSi / 2.5% SiO₂ όπου οι τιμές σε χαμηλή

θερμοκρασία είναι ελαφρώς υψηλότερες. Τα αποτελέσματα αυτά παρατηρήθηκαν επανειλημμένα, καθιστώντας αυτή τη στοιχειομετρία ιδιαίτερη. Επιπλέον, σε αυτή την αναλογία ($x=2.5\%$), ο παραγόντα Θ/H ισχύος είναι βελτιωμένος σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα, κυρίως λόγω του υψηλότερου συντελεστή Seebeck (σε απόλυτες τιμές). Η βελτίωση του παραγόντα Θ/H ισχύος (4.9 mW/mK^2 σε σύγκριση με το 4.0 mW/mK^2 για τη μήτρα CoSi στους 300K) είναι περισσότερο εμφανής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες, είναι παρόμοια με το υλικό της μήτρας λόγω τόσο του συντελεστή Seebeck και όσο και της συμπεριφοράς της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



Στο Σχήμα 4.6α παρουσιάζεται η θερμική αγωγιμότητα των νανοσύνθετων CoSi / x SiO₂ ($0 \leq x \leq 15\%$) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι θερμικές αγωγιμότητες σε θερμοκρασία δωματίου των νανοσύνθετων CoSi / x SiO₂ μειώνονται από 17.0 W/mK σε 4.4 W/mK όταν συμμετέχει 0.0% και 15.0% SiO₂, δεξ Πίνακα 4.1. Προκειμένου να μελετηθεί η

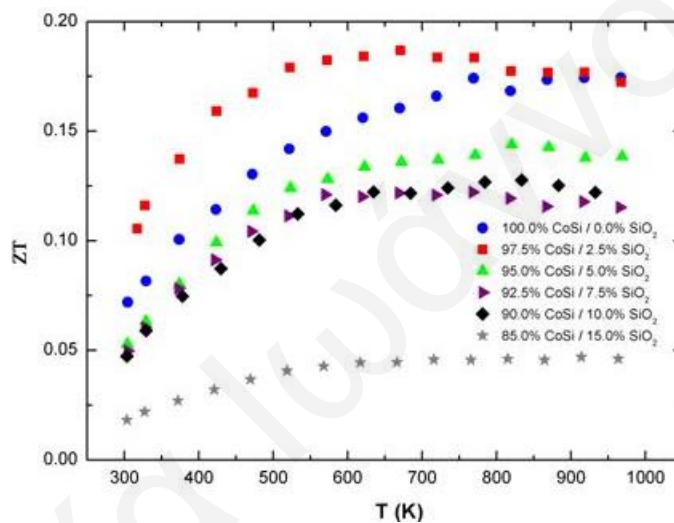
επίδραση/αποτέλεσμα της εισαγωγής SiO_2 , η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος (Σχήμα 4.6b και c) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη σχέση των Wiedemann-Franz $\kappa_L = \kappa - \kappa_e$, όπου $\kappa_e = L \cdot \sigma \cdot T$, χρησιμοποιώντας τις μετρούμενες τιμές για τη θερμική (κ) και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ). Ο αριθμός Lorentz (L) υπολογίστηκε θεωρώντας τον σταθερό ($L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$). Η συνεισφορά πλέγματος μειώνεται με τη συγκέντρωση της χαμηλής θερμικής αγωγιμότητας SiO_2 [198] και αυτό αποδίδεται στην ενσωμάτωση της φάσης νανο- SiO_2 στη μήτρα, της συσσωματωμένης φάσης μικρο- SiO_2 (όπως παρατηρείται από το SEM) που ενισχύουν τη σκέδαση φωνονίων καθώς επίσης και το παρατηρούμενο πορώδες.



Σχήμα 4.6: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητα (a) και της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (b) των πυροσυσσωματωμένων νανοσυνθέτων δισκίων $\text{CoSi} / x \text{SiO}_2$. (c) Θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου των πυροσυσσωματωμένων νανοσυνθέτων δισκίων $\text{CoSi} / x \text{SiO}_2$ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε SiO_2 .

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ZT για τα υλικά $\text{CoSi} / x \text{SiO}_2$ ($0 \leq x \leq 15\%$) παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.7. Το ZT βελτιώθηκε στη συγκέντρωση 2.5% νανο- SiO_2 , κυρίως λόγω της χαμηλότερης θερμικής αγωγιμότητας. Είναι ενδιαφέρον, ότι το δείγμα 2.5% νανο-

SiO₂ μειώνει ελαφρώς τη θερμική αγωγιμότητα με μάλλον μικρή επίδραση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα. Κατά συνέπεια, το μέλος αυτό παρουσιάζει υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα από εκείνα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε SiO₂ (5-15%) και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τον καλύτερο συντελεστή ισχύος και ZT. Από την άλλη πλευρά, η υψηλότερη περιεκτικότητα SiO₂ (5-15%) επηρεάζεται σημαντικά και μειώνει τη θερμική αγωγιμότητα, όμως, η υποβάθμιση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν σοβαρή και ελήφθησαν μειωμένοι τόσο ο συντελεστή ισχύος όσο και το ZT. Η μέγιστη τιμή του παράγοντα Θ/Η απόδοσης, ZT, ήταν 0.19 στους 670 K, που είναι ελαφρώς υψηλότερη από εκείνη της μήτρας CoSi (0.17 στους 690 K).



Σχήμα 4.7: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του παράγοντα Θ/Η απόδοσης, ZT, για τα πυροσυσσωματωμένα νανοσύνθετα δισκία CoSi / x SiO₂.

Ανάλυση της Θερμικής Αγωγιμότητας των νανοσύνθετων (1-x) CoSi / x SiO₂

Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος που αναλύθηκε χρησιμοποιώντας τη Θεωρία Ενεργού Μέσου (Effective Medium Theory - EMT). Το μοντέλο EMT αντιμετωπίζει τα υλικά με εντελώς τυχαία κατανομή όλων των συστατικών τους [199,200]. Να σημειώσουμε ότι η έκφραση για το μοντέλο EMT είναι μια έμμεση μορφή του τι προτείνεται από τον Bruggeman [201], και παίρνει άλλες μορφές για σφαιρικά και ελλειψοειδή εγκλείσματα για αγωγιμότητα [202-204] και ελαστικότητα [205]. Τα μοντέλα Maxwell πιθανόν να είναι τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα στη βιβλιογραφία, με τις υποθέσεις της διασποράς μικρών σωματιδίων μέσα στη φάση συνεχούς μήτρας και τα σωματίδια που είναι πολύ μακριά από οτιδήποτε άλλο, έτσι ώστε οι τοπικές παραμορφώσεις

(distortions) στα χαρακτηριστικά μεταφοράς γύρω από κάθε σωματίδιο δεν συγκρούονται με τους γείτονες [206]. Το μοντέλο Maxwell, το οποίο στην πραγματικότητα είναι επίσης μια ειδική περίπτωση των μοντέλων EMT, έχει οδηγήσει σε τεράστιες συμπληρωματικές παραλλαγές στην αντιμετώπιση των φαινομένων μεταφοράς, όπως είναι το μοντέλο Maxwell-Eucken [207], το μοντέλο Maxwell-Garnett [208,209] και υπο-μοντέλα τους [210-215]. Αν και τα θεωρητικά μοντέλα για προβλέψεις των effective ιδιοτήτων των σύνθετων υλικών έχουν διερευνηθεί εκτενώς, υπάρχουν διάφοροι περιορισμοί σε αυτά τα μοντέλα. Οι περιορισμοί στα υπάρχοντα θεωρητικά μοντέλα συνοψίζονται παρακάτω.

- i. Η θεωρία EMT θεωρεί φάσεις σε μάκρο- και / ή μικρο- κλίμακα.
- ii. Τα περισσότερα από τα υφιστάμενα θεωρητικά μοντέλα βασίζονται σε απλοποιημένη Φυσική με ορισμένες παραδοχές / υποθέσεις. Αυτό μπορεί να κάνει τα μοντέλα εύκολα και γρήγορα στη χρήση, αλλά οι απλουστεύσεις που γίνονται περιορίζουν τα μοντέλα μόνο σε απλές δομές.
- iii. Οποιαδήποτε προσπάθεια συνδυασμού μοντέλων για πολύπλοκες δομές οδηγεί σε πολυπλοκότητα του μοντέλου αλλά και σε υπολογιστικές δαπάνες. Επιπλέον τροποποιήσεις για βελτίωση της ακρίβειας των μοντέλων, οδηγεί σε περιορισμό των εφαρμογών τους.
- iv. Οι εμπειρικές παράμετροι εισάγουν παράγοντες που δεν έχουν φυσική σημασία, των οποίων οι τιμές καθορίζονται κατά περίπτωση, καθιστώντας έτσι τα μοντέλα πιο δύσκολα στη χρήση.
- v. Τα περισσότερα υφιστάμενα θεωρητικά μοντέλα χειρίζονται μόνο απλές δομές και έτσι δεν είναι ικανά να αντιμετωπίσουν σύνθετα υλικά. Κατά συνέπεια, κανένα από τα υπάρχοντα μοντέλα είναι σε θέση να αντιμετωπίσει άμεσα τα αποτελέσματα των μορφολογικών αλλαγών στη μικροδομή σχετικά με τις ιδιότητες του υλικού.
- vi. Τα υπάρχοντα θεωρητικά μοντέλα σε μεγάλο βαθμό δεν είναι ικανά στην αντιμετώπιση αλληλεπιδράσεων φάσης στα πολυφασικά συστήματα.
- vii. Ακόμη και τα σχετικά επιτυχημένα θεωρητικά μοντέλα, μπορούν να υπολογίζουν μόνο τις ιδιότητες των παρόντων υλικών, παρά να κάνουν προβλέψεις για νέο υλικό. Ως εκ τούτου, δεν υπάρχει μεγάλος αριθμός βελτιστοποιήσεων ή σχεδιασμός για νέων υλικών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι έχει γίνει θεωρητική ή πειραματική δουλειά με τη θεωρία EMT και σε σύνθετα υλικά είτε που είναι Θ/Η υλικά είτε όχι [216-219].

Έτσι, εμείς στη παρούσα εργασία, για την ανάλυση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος εφαρμόσαμε την Θεωρία Ενεργού Μέσου (EMT) για να κατανοήσουμε καλύτερα τη συμπεριφορά της χρησιμοποιώντας την πιο κάτω έκφραση [200,220]:

$$\sum_i f_i \frac{\kappa_i - \kappa}{\kappa_i + 2\kappa} = 0 \quad \text{και} \quad \sum_i f_i = 1 \quad , \quad (4.4)$$

όπου κ_i είναι η θερμική αγωγιμότητα της i -φάσης με κλάσμα όγκου f_i . Στη περίπτωση που έχουμε CoSi και SiO₂, η Σχέση 4.4 γράφτηκε στη μορφή:

$$f_1 \frac{\kappa_1 - \kappa}{\kappa_1 + 2\kappa} + f_2 \frac{\kappa_2 - \kappa}{\kappa_2 + 2\kappa} = 0 \quad \text{και} \quad f_1 + f_2 = 1 \quad , \quad (4.5)$$

όπου f_1 και f_2 είναι τα κλάσματα της φάσης της μήτρας CoSi και η δεύτερη φάση της ναο-SiO₂, αντίστοιχα, και κ_1 and κ_2 είναι οι θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος των ίδιων φάσεων. Λαμβάνοντας υπόψη τα γνωστά κλάσματα όγκου, τη θερμική αγωγιμότητα της μήτρας ($\kappa_1=13.38$ W/m·K) και τη θερμική αγωγιμότητα της SiO₂ ($\kappa_2=1.38$ W/m·K [198]), η Σχέση 4.5 λύνεται αριθμητικά για " κ ". Το κλάσμα f_2 του SiO₂ κυμαινόταν σε 0.0 – 0.15, ενώ το κλάσμα του CoSi υπολογίστηκε ακολουθώντας τη σχέση $f_1 + f_2 = 1$, δες Πίνακα 4.2. Να σημειωθεί ότι η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος της μήτρας κ_1 ($\kappa_1=13.38$ W/m·K), υπολογίστηκε με βάση παρόμοια εξίσωση με την Σχέση 4.5, θεωρώντας ότι η μήτρα CoSi περιέχει και ένα μικρό ποσοστό πορώδους και πιο συγκεκριμένα στον υπολογισμό του κ_1 θέτουμε ότι το 4.7% είναι πορώδες και το υπόλοιπο 95.3% είναι η μήτρα (σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα).

Πίνακας 4.2: Κλάσματα όγκου και τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος που χρησιμοποιήθηκαν για την EMT ανάλυση.

EMT	f_1	f_2	f_3	κ_1	κ_2	κ_3
CoSi/SiO ₂	1- f_2	0-0.15	-	13.38	1.38	-
CoSi/SiO ₂ /Pores	1- f_2 - f_3	0-0.15	δες Πίνακα 4.3	13.38	1.38	0.0256

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού παρουσιάστηκαν στο γράφημα με γραμμή με την ένδειξη "EMT (CoSi / SiO₂)", στο Σχήμα 4.8. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος είχε προβλεφθεί να μειωθεί από 13.4 W/m·K έως περίπου 10.8 W/m·K κατά την ενσωμάτωση 15.0% SiO₂. Ωστόσο, είναι σαφές ότι η πειραματική θερμική αγωγιμότητα πλέγματος των σύνθετων υλικών είναι σημαντικά χαμηλότερη από την

προβλεπόμενη από την EMT, φθάνοντας την τιμή των 4.1 W/m·K. Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι προβλεπόμενες τιμές από την "EMT (CoSi / SiO₂)" είναι υψηλότερες σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα γεγονός που υποδηλώνει τη συμβολή/συνεισφορά μιας επιπλέον φάσης.

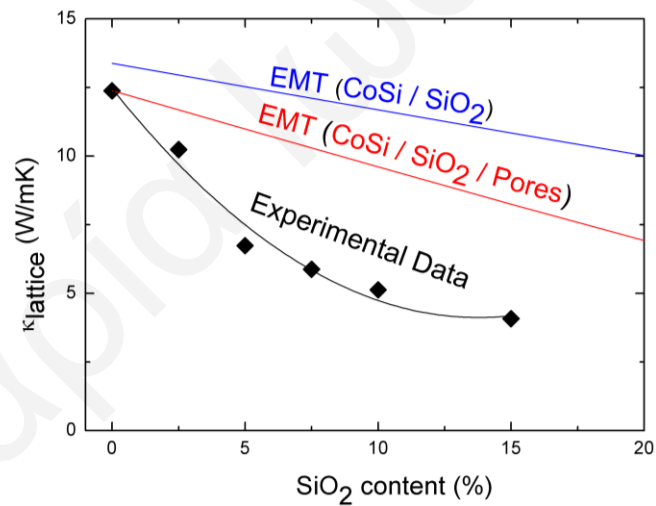
Επιπλέον, δεν μπορεί να αποκλεισθεί η επίδραση του πορώδους στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος σε αυτά τα υλικά. Έτσι, σε αυτή την περίπτωση συμπεριλαμβάνοντας τη συνεισφορά του πορώδους θα έχουμε ένα υλικό με τρεις φάσεις (CoSi / SiO₂ / πόροι) και η Σχέση 4.5 γράφεται ως:

$$f_1 \frac{\kappa_1 - \kappa}{\kappa_1 + 2\kappa} + f_2 \frac{\kappa_2 - \kappa}{\kappa_2 + 2\kappa} + f_3 \frac{\kappa_3 - \kappa}{\kappa_3 + 2\kappa} = 0 \quad \text{και} \quad f_1 + f_2 + f_3 = 1 \quad , \quad (4.6)$$

όπου τα f_1 και f_2 είναι τα κλάσματα των φάσεων που αναφέρθηκαν πιο πάνω και το f_3 είναι το κλάσμα της φάσης του πορώδους, και κ_1 , κ_2 και κ_3 είναι οι θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος των ίδιων φάσεων. Το κλάσμα f_2 του SiO₂ κυμαίνεται σε 0.0 – 0.15, το κλάσμα f_1 του CoSi υπολογίστηκε ακολουθώντας τη σχέση $f_1 + f_2 + f_3 = 1$, ενώ το f_3 λαμβάνεται από τον Πίνακα 4.3. Στη συνέχεια, η Σχέση 4.6 λύνεται αριθμητικά για " κ ", σύμφωνα με τα γνωστά κλάσματα όγκου, καθώς και με τις θερμικές αγωγιμότητες που αναφέρθηκαν πιο πάνω, αλλά και τη θερμική αγωγιμότητα του αέρα ($\kappa_3 = 0.03$ W/m·K [221]). Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.8 με την ένδειξη "EMT (CoSi / SiO₂ / Pores)". Σύμφωνα με τους υπολογισμούς η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος προβλεπόταν να μειωθεί από 12.4 W/m·K σε περίπου 8.2 W/m·K κατά την ενσωμάτωση 15.0% SiO₂. Ωστόσο, είναι σαφές ότι η πειραματική θερμική αγωγιμότητα πλέγματος των σύνθετων υλικών είναι ακόμα σημαντικά χαμηλότερη από ό,τι η προβλεπόμενη από την EMT φθάνοντας τη τιμή των 4.1 W/m·K, η οποία είναι μια σημαντική διαφορά. Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η EMT αφορά σύνθετα υλικά με συστατικά φάσεων σε μακρο- ή μικρο-κλίμακα και δεν περιλαμβάνει την επίδραση των νανοφάσεων.

Πίνακας 4.3: Κλάσμα Όγκου των πόρων των νανοσύνθετων $(1-x) \text{CoSi} / x \text{SiO}_2$ ($0 \leq x \leq 15\%$) στους 300K.

Σύσταση	f_{1_CoSi} (%)	$f_{2_SiO_2}$ (%)	$f_{3_Πορώδες}$ (vol %)
100.0 CoSi: 0.0 SiO ₂	95.0	0.0	5.0
97.5 CoSi: 2.5 SiO ₂	91.7	2.5	5.8
95.0 CoSi: 5.0 SiO ₂	87.4	5.0	7.6
92.5 CoSi: 7.5 SiO ₂	82.6	7.5	9.9
90.0 CoSi: 10.0 SiO ₂	79.0	10.0	11.0
85.0 CoSi: 15.0 SiO ₂	72.4	15.0	12.6



Σχήμα 4.8: Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από την “Θεωρία Ενεργού Μέσου” των πυροσυσσωματωμένων $(1-x) \text{CoSi} / x \text{SiO}_2$ νανοσύνθετων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας SiO₂.

Ανάλυση Συσχέτιση Πορώδους – Θερμικής Αγωγιμότητας

Γενικά οι πορώδες δομές περιέχουν κενά, τα οποία συνήθως γεμίζουν με αέρα. Ο λόγος που μας ενδιαφέρει αυτή η ανάλυση είναι για να δούμε αν αφαιρώντας τη συνεισφορά του πορώδους μπορούν τα δεδομένα να προσεγγιστούν καλύτερα με EMT.

Για πορώδη υλικά, όπου είναι διαθέσιμες περισσότερες λεπτομερείς πληροφορίες σχετικά με το σχήμα και τον προσανατολισμό των πόρων, οι εξισώσεις που προκύπτουν δόθηκαν στην αναφορά [222]. Η εξίσωση των σφαιρικών πόρων δόθηκε από την ακόλουθη σχέση:

$$\varphi_P = \varphi_M (1 - P)^{3/2} \quad , \quad (4.7)$$

Όπου φ_P = ιδιότητα του πορώδους υλικού,

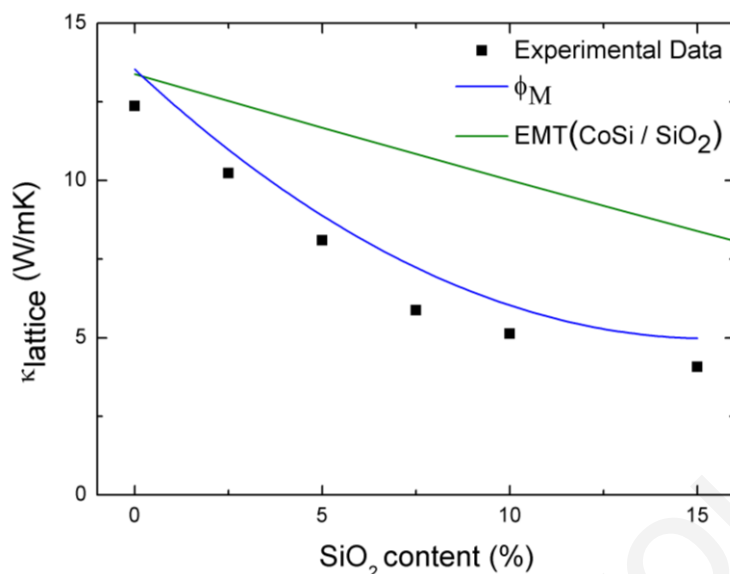
φ_M = ιδιότητα του μη-πορώδους υλικού,

P = πορώδες (ως κλάσμα).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν σύμφωνα με τον πιο πάνω υπολογισμό, για τις τιμές των θερμικών αγωγιμοτήτων σε θερμοκρασία δωματίου για το σύστημα νανოსύνθετων υλικών (1-x) CoSi / x SiO₂, παρουσιάζονται στο γράφημα με μπλε συνεχή γραμμή, με την ένδειξη “ φ_M ”, στο Σχήμα 4.9. Οι πειραματικές τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος παριστάνονται με μαύρα τετράγωνα και οι προβλεπόμενες τιμές από την EMT με πράσινη συνεχή γραμμή. Αξίζει να σημειωθεί, ότι σε αυτή τη δουλειά εξετάστηκε μόνο η περίπτωση των σφαιρικών πόρων.

Έτσι, στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (μαύρα τετράγωνα) στα νανοςύνθετα (1-x) CoSi / x SiO₂, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε SiO₂, οι οποίες είναι ελαφρά χαμηλότερες από ότι η προβλεπόμενη από φ_M φθάνοντας την τιμή του 4.1 W/mK για 15.0% SiO₂.

Ως εκ τούτου, στην περίπτωση του φ_M , η αρχική τιμή της θερμικής αγωγιμότητας ήταν 13.4 W/mK και μειώθηκε στα 5.0 W/mK για 15% SiO₂. “EMT (CoSi/SiO₂)” (πράσινη συνεχής γραμμή) προβλέπει μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος από 13.4 W/mK σε 10.8 W/mK για 15.0% SiO₂. Σαφώς, στην πρόβλεψη φ_M παρουσιάστηκαν αρκετά χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με την προβλεπόμενη από την EMT (CoSi/SiO₂) και έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι διορθώνοντας το πορώδες με τη Σχέση 4.7, τελικά μπορούμε να πούμε ότι το φαινόμενο προέρχεται από τη νανο-SiO₂.



Σχήμα 4.9: Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από τις προβλέψεις “φ_M” και “EMT (CoSi / SiO₂)”, των πυροσυσσωματωμένων νανοσύνθετων δισκίων CoSi / x SiO₂, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε SiO₂.

4.1.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συνοψίζοντας, έχουν συντεθεί επιτυχώς για πρώτη φορά μέχρι στιγμής, νανοσύνθετα υλικά CoSi / x SiO₂, χρησιμοποιώντας αντίδραση στερεής κατάστασης για τη μήτρα CoSi και στη συνέχεια μικρή ποσότητα μεταλλικού-οξειδίου, SiO₂, χρησιμοποιώντας πυροσυσσωμάτωση, και εξετάστηκαν οι Θ/Η ιδιότητες. Στόχος μας ήταν η εισαγωγή νανο-SiO₂ στη μήτρα CoSi, μιας και από μόνη της παρουσίαζε υψηλό συντελεστή ισχύος, έτσι ώστε να επιτευχθεί μείωση στη θερμική αγωγιμότητα και κατ' επέκταση αύξηση / βελτίωση του συντελεστή Θ/Η απόδοσης. Βρέθηκε ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ο συντελεστής Seebeck και η θερμική αγωγιμότητα επηρεάστηκαν έντονα από την περιεκτικότητα της SiO₂. Η θερμική αγωγιμότητα μειώθηκε με αύξηση της συγκέντρωσης SiO₂, όπως αναμενόταν, λόγω πρόσθετου μηχανισμού σκέδασης φωνονίων ο οποίος εισήχθηκε τόσο από τη νανο-SiO₂ όσο και από τη μικρο-SiO₂. Η Θεωρία Ενεργού Μέσου βασίστηκε σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις θεωρώντας τις συνεισφορές “CoSi/SiO₂” και “CoSi/SiO₂/Pores”. Τα πειραματικά δεδομένα ήταν πιο κοντά στο μοντέλο “CoSi/SiO₂/Pores”, αν και εξακολουθούν να είναι χαμηλότερα από ό, τι είχε προβλεφθεί. Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η EMT αφορά σύνθετα υλικά με συστατικά φάσεων σε μακρο- ή μικρο-κλίμακα και δεν περιλαμβάνει την επίδραση των νανοφάσεων, της νανο-SiO₂. Επιπλέον, έγινε συσχέτιση της

της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος αφαιρώντας το πορώδες, με ακρωνύμια “ ϕ_M ” και “EMT (CoSi/SiO₂)”, όπου το μοντέλο ϕ_M παρουσίασε αρκετά χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με την προβλεπόμενη από την EMT (CoSi/SiO₂) και έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο προέρχεται από τη νανο-SiO₂. Μια ενδιαφέρουσα σύσταση δίνει τις καλύτερες ιδιότητες και τη μέγιστη τιμή ZT στο παρόν σύστημα και είναι η CoSi / 2.5% SiO₂ με ZT ίσο με 0.19 στους 670K. Η αύξηση αυτή δεν είναι τόσο σημαντική λόγω μείωσης του παραγόντα Θ/H ισχύος, PF.

Μαρία Ιωάννου

4.2 Θ/Η ιδιότητες νανοσύνθετων υλικών σε πυροσυσσωματωμένα δισκία (1-x) CoSi / x Al₂O₃

Σε αυτή την υποενότητα, παρουσιάζεται η ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών μέσω εισαγωγής νανοσωματιδίων Al₂O₃ μέσα στη Θ/Η μήτρα πυριτιούχου κοβαλτίου (CoSi). Το μητρικό υλικό, CoSi, παρασκευάστηκε μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης και εισήχθησαν διαφορετικές συγκεντρώσεις της νανο-Al₂O₃ με μηχανική μίξη. Οι αναμειγμένες σκόρες πυροσυσσωματώνονται για την κατασκευή των νανοσύνθετων υλικών και μελετήθηκε ο συντελεστής Seebeck, η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα σε θερμοκρασιακό εύρος 300-950 K. Οι δομικές και μορφολογικές αλλαγές όλων των υλικών μελετήθηκαν με Περίθλαση Ακτίνων-X κόνεως και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης. Τέλος, ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος των νανοσύνθετων και έγινε μια συγκριτική ανάλυση με τη Θεωρία Ενεργού Μέσου για να μελετηθεί η επίδραση της νανο-Al₂O₃, καθώς και το πορώδες στη μήτρα CoSi.

4.2.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα εμπορικά διαθέσιμα χημικά σε αυτή την εργασία που χρησιμοποιήθηκαν είναι: α) σκόνη κοβαλτίου, β) σκόνη πυριτίου και γ) νανοσκόνη Al₂O₃ (< 50 nm Sigma-Aldrich). Όλοι οι χειρισμοί διεξήχθησαν σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (Mbraun), υπό Ar.

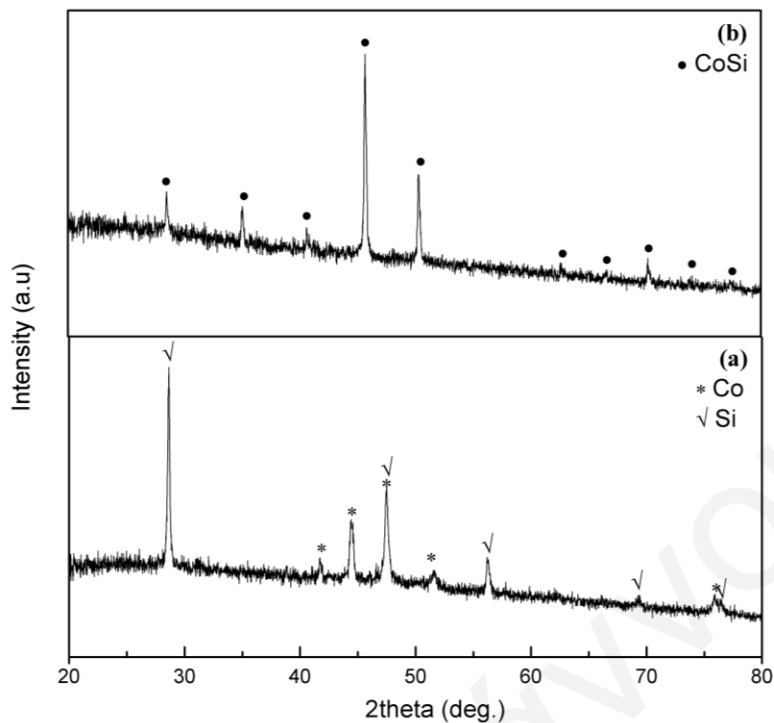
Οι συνθήκες σύνθεσης και συσσωμάτωσης, τόσο για τη μηχανική μίξη όσο και για τη θερμική επεξεργασία, για τη μήτρα CoSi, αναφέρθηκαν στην υποενότητα 2.2.1. Έπειτα, ακολουθήθηκε η σύνθεση των νανοσύνθετων υλικών CoSi / x Al₂O₃, μέσω πυροσυσσωμάτωσης, η οποία περιγράφηκε στην υποενότητα 2.2.2, σε περιεκτικότητες που φαίνονται στον Πίνακα 4.4. Τα υλικά που προέκυψαν μελετήθηκαν ως προς τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους μέσω των τεχνικών PXRD, SEM (υποενότητα 2.3.1). Σε επιλεγμένα δείγματα πραγματοποιήθηκαν και μελέτες TEM, HRTEM (υποενότητα 2.3.1). Επίσης, πραγματοποιήθηκε και η στοιχειακή ανάλυση των υλικών αυτών, μέσω της τεχνικής EDS (υποενότητα 2.3.1). Τέλος, στα πυροσυσσωματωμένα δισκία εκτελέστηκαν μετρήσεις για τις Θ/Η ιδιότητές τους (συντελεστής Seebeck, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, συγκέντρωση φορέων μέσω του φαινομένου Hall από τη διάταξη PPMS) σύμφωνα με ότι περιγράφηκε στην υποενότητα 2.3.2.

4.2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο στόχος είναι να αναπτυχθούν σύνθετα υλικά που αποτελούνται από (α) μήτρα με δομικά χαρακτηριστικά της τάξης των μικρομέτρων και (β) διεσπαρμένη φάση με δομικά χαρακτηριστικά της τάξης των νανομέτρων. Ως εκ τούτου, σκόνες κοβαλτίου και πυριτίου (α) υπέστησαν μηχανική μίξη μέσα σε γουδί, έτσι ώστε να αναμιχθούν καλά και να παρθούν λεπτές σκόνες, (β) ακολούθως υπέστησαν ψυχρή συσσωμάτωση και θέρμανση, προκειμένου να παρθεί καθαρό μονοφασικό πυριτιούχο κοβάλτιο (CoSi) μέσω αντίδρασης στερεάς φάσης κατάστασης, (γ) έπειτα αναμείχτηκαν με τη νανο- Al_2O_3 μέσω μηχανικής μίξης και τέλος (δ) πυροσυσσωμάτωθηκαν για το σχηματισμό των νανοςύνθετων, προκειμένου να αξιολογηθούν οι Θ/Η ιδιότητες.

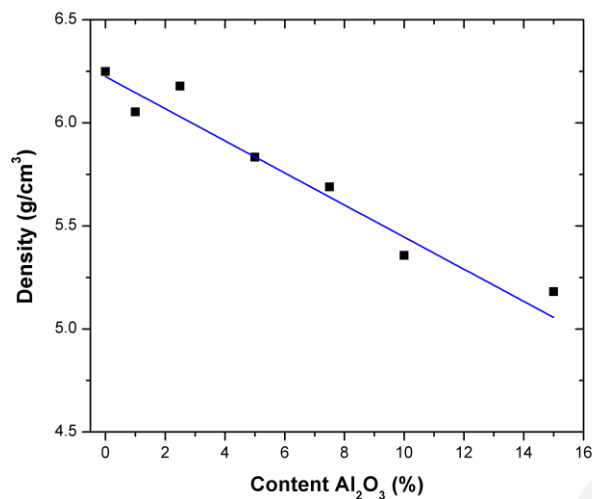
Σύνθεση και Δομικός Χαρακτηρισμός

Στο Σχήμα 4.10a παρουσιάζεται το ακτινογράφημα PXRD του υλικού μετά τη μηχανική μίξη, όπου είναι εμφανές ότι μόνο κορυφές των Co και Si προσδιορίζονται, ενώ μετά την θερμική κατεργασία, το υλικό βρέθηκε να έχει την απλή φάση CoSi, δεξ Σχήμα 4.10b (μετά από θέρμανση στους 1000 °C για 20 ώρες). Μετά την πυροσυσσωμάτωση, για το σχηματισμό των νανοςύνθετων $\text{CoSi} / x \text{Al}_2\text{O}_3$, τα ακτινογραφήματα PXRD παρουσιάζουν και πάλι την απλή φάση CoSi χωρίς πιθανώς ίχνη Al_2O_3 λόγω της μικρής συγκέντρωσης και/ή του ισχυρού υπόβαθρου φθορισμού.



Σχήμα 4.10: Ακτινογραφήματα PXRD του μηχανικά αλεσμένου υλικού (a) και του υλικού μετά την αντίδραση στερεάς κατάστασης στους 1000 °C για 20 ώρες (b). Τα σύμβολα, γεμάτος κύκλος, αστέρι και τικ, αντιστοιχούν στις φάσεις CoSi, Co και Si, αντίστοιχα.

Στο Σχήμα 4.11 απεικονίζεται η πυκνότητα του πυροσυσσωματωμένων νανοςύνθετων δισκίων $\text{CoSi} / x \text{Al}_2\text{O}_3$ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Al_2O_3 . Η πυκνότητα των πυροσυσσωματωμένων δισκίων διαπιστώθηκε ότι μειωνόταν μονότονα από 6.25 g/cm^3 έως 5.18 g/cm^3 με τη συγκέντρωση της Al_2O_3 έως 15.0%. Προκειμένου να υπολογιστεί το ποσοστό των πόρων στα δισκία (βλ. Πίνακα 4.4), χρησιμοποιήθηκε το ίδιο σκεπτικό που αναφέρθηκε στα νανοςύνθετα $\text{CoSi} / \text{SiO}_2$ (βλ. υποενότητα 4.1.2). Είναι ενδιαφέρον, ότι η αυξημένη συγκέντρωση της σκληρής Al_2O_3 καθιστά δυσχερέστερη τη συμπίεση και οδηγεί σε υψηλότερο πορώδες, ενώ πυροσυσσωμάτωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες δε βελτιώνει την πυκνότητα των δισκίων.



Σχήμα 4.11: Πυκνότητα των πυροσυσσωματωμένων νανοσύνθετων δισκίων (1-x) CoSi / x Al₂O₃ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας Al₂O₃.

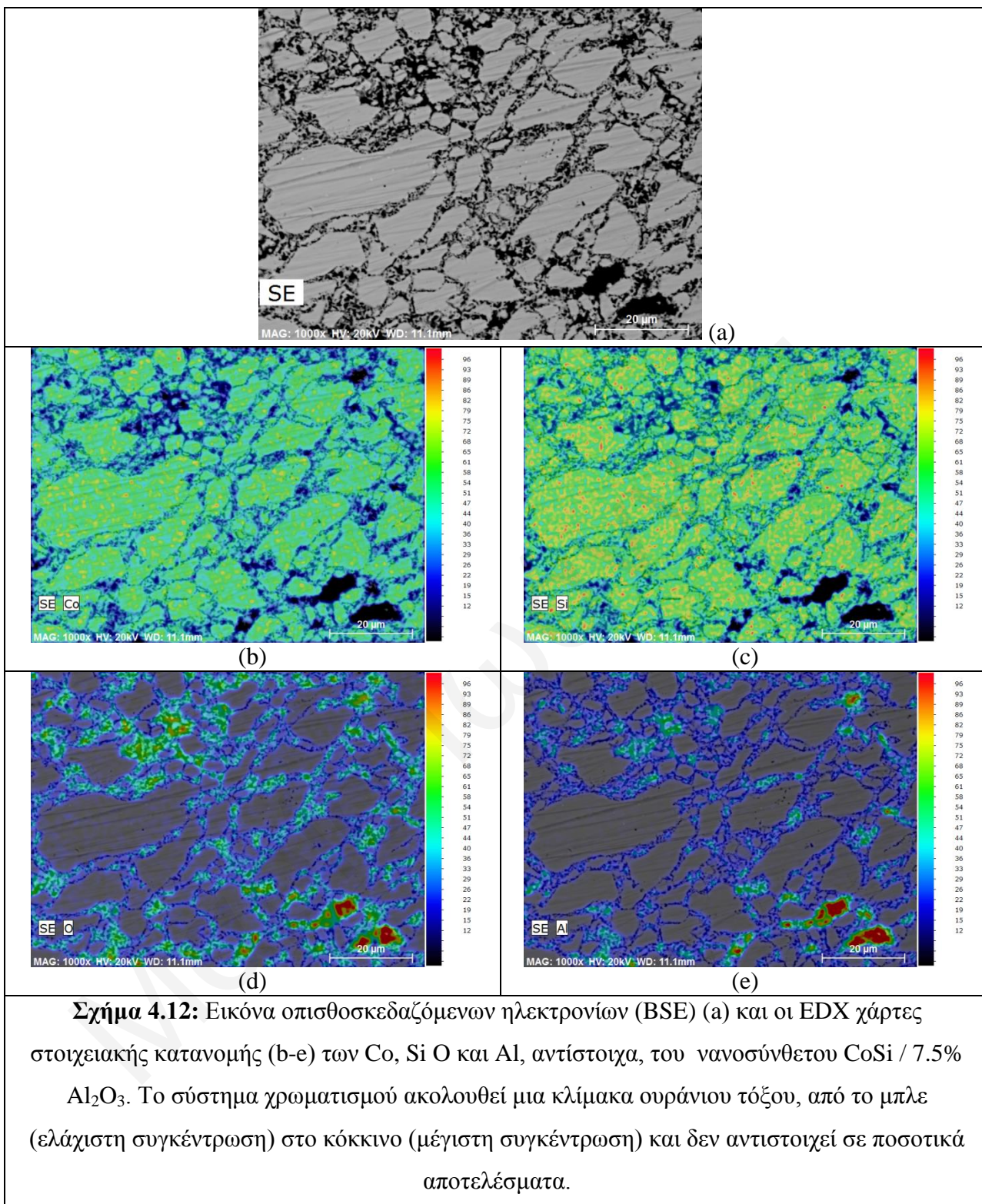
Πίνακας 4.4: Κλάσμα Όγκου των πόρων και Θ/Η ιδιότητες των νανοσύνθετων (1-x) CoSi / x Al₂O₃ (0 ≤ x ≤ 15%) στους 300K.

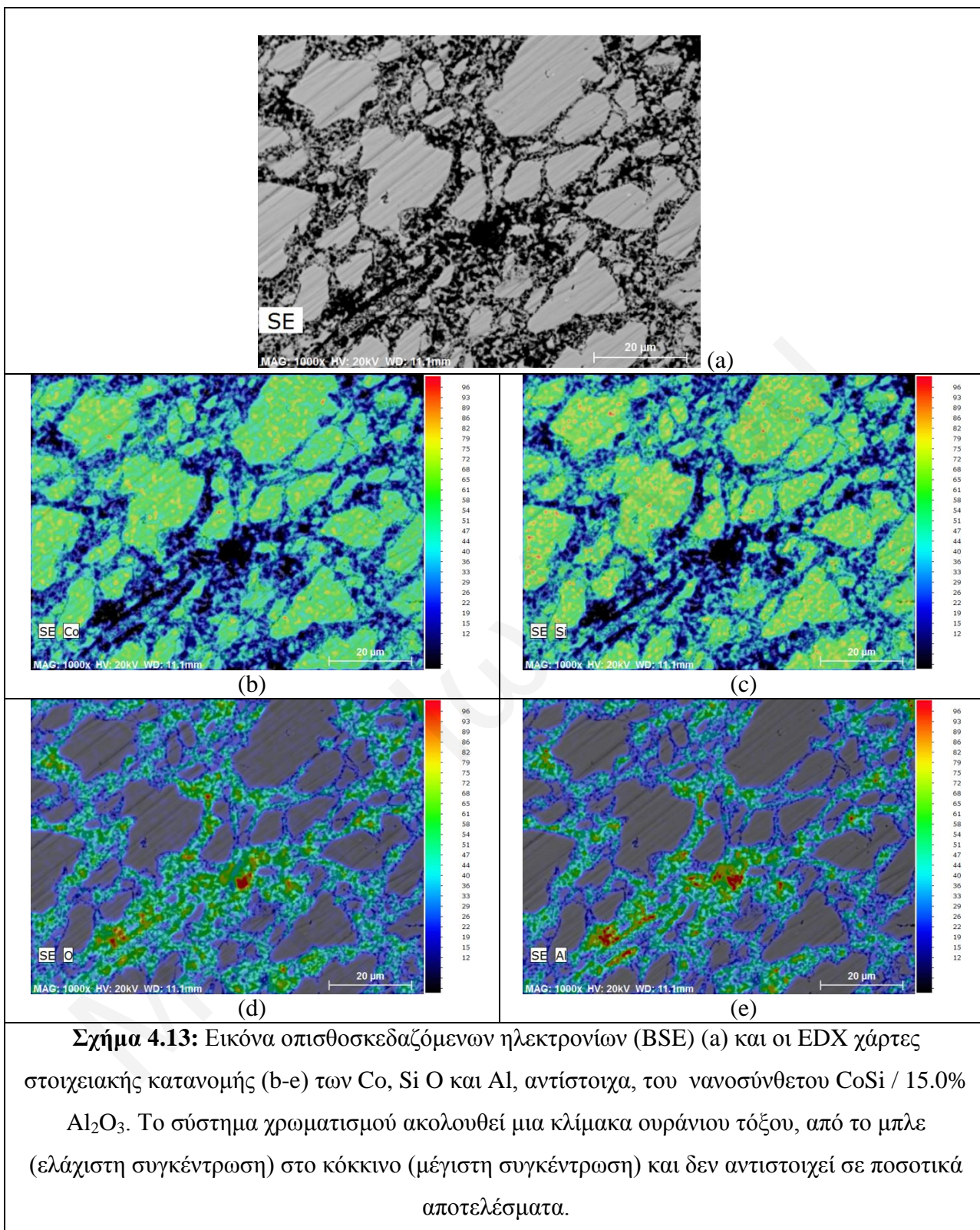
Σύσταση	x (%)	Πορώδες (vol%)	Συγκέντρωση Φορέων n (10 ²⁰ cm ⁻³)	Ευκινησία (cm ² /Vs)	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/cm)	Συντελεστής Seebeck (μV/K)	Θερμική Αγωγιμότητα (W/m·K)	Θερμική Αγωγιμότητα Πλέγματος (W/m·K)
100.0 CoSi: 0.0 Al ₂ O ₃	0.0	5.0	5.31	72.63	6178	-80.7	17.0	12.4
99.0 CoSi: 1.0 Al ₂ O ₃	1.0	7.6	4.49	51.81	3726	-83.6	10.8	8.0
97.5 CoSi: 2.5 Al ₂ O ₃	2.5	5.2	4.32	50.19	3473	-87.7	10.5	7.9
95.0 CoSi: 5.0 Al ₂ O ₃	5.0	9.5	4.18	49.59	3321	-87.9	10.8	8.3
92.5 CoSi: 7.5 Al ₂ O ₃	7.5	10.9	3.88	48.51	3015	-83.0	9.6	7.4
90.0 CoSi: 10.0 Al ₂ O ₃	10.0	17.8	3.68	45.57	2686	-85.7	10.4	8.4
85.0 CoSi: 15.0 Al ₂ O ₃	15.0	16.2	4.07	32.10	2093	-84.1	8.6	7.1

Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Στοιχειακή Ανάλυση

Προκειμένου να μελετηθεί η μορφολογία των νανοσύνθετων $\text{CoSi} / x \text{Al}_2\text{O}_3$ και τα πυροσυσσωματωμένα δείγματα εξετάστηκαν από SEM / EDX. Τα όρια των κόκκων στην επιφάνεια των δισκίων $\text{CoSi} / x \text{Al}_2\text{O}_3$ καθώς και το πορώδες παρατηρήθηκαν σαφώς από τις εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE), δεξ Σχήμα 4.12a και 4.13a.

Η χαρτογράφηση EDX χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της κατανομής όλων των στοιχείων, δηλαδή, Co, Si, O και Al. Τα Σχήματα 4.12b-e και 4.13b-e παρουσιάζουν τη κατανομή των Co, Si, O και Al στα δισκία $\text{CoSi} / 7.5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{CoSi} / 15.0\% \text{Al}_2\text{O}_3$, αντίστοιχα. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων, η κατανομή των Co και Si βρέθηκε να είναι περισσότερο ή λιγότερο ομοιόμορφη, ενώ παρατηρήθηκε επίσης μικρή ποσότητα οξυγόνου και αλουμινίου στα όρια των κόκκων. Αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη συσσωμάτωση σε μικρο-κλίμακα των μικρών ποσοτήτων Al_2O_3 στα όρια των κόκκων. Αυτά τα συσσωματώματα (aggregates) γίνονται πιο εμφανής στα δείγματα με υψηλότερη συγκέντρωση Al_2O_3 .

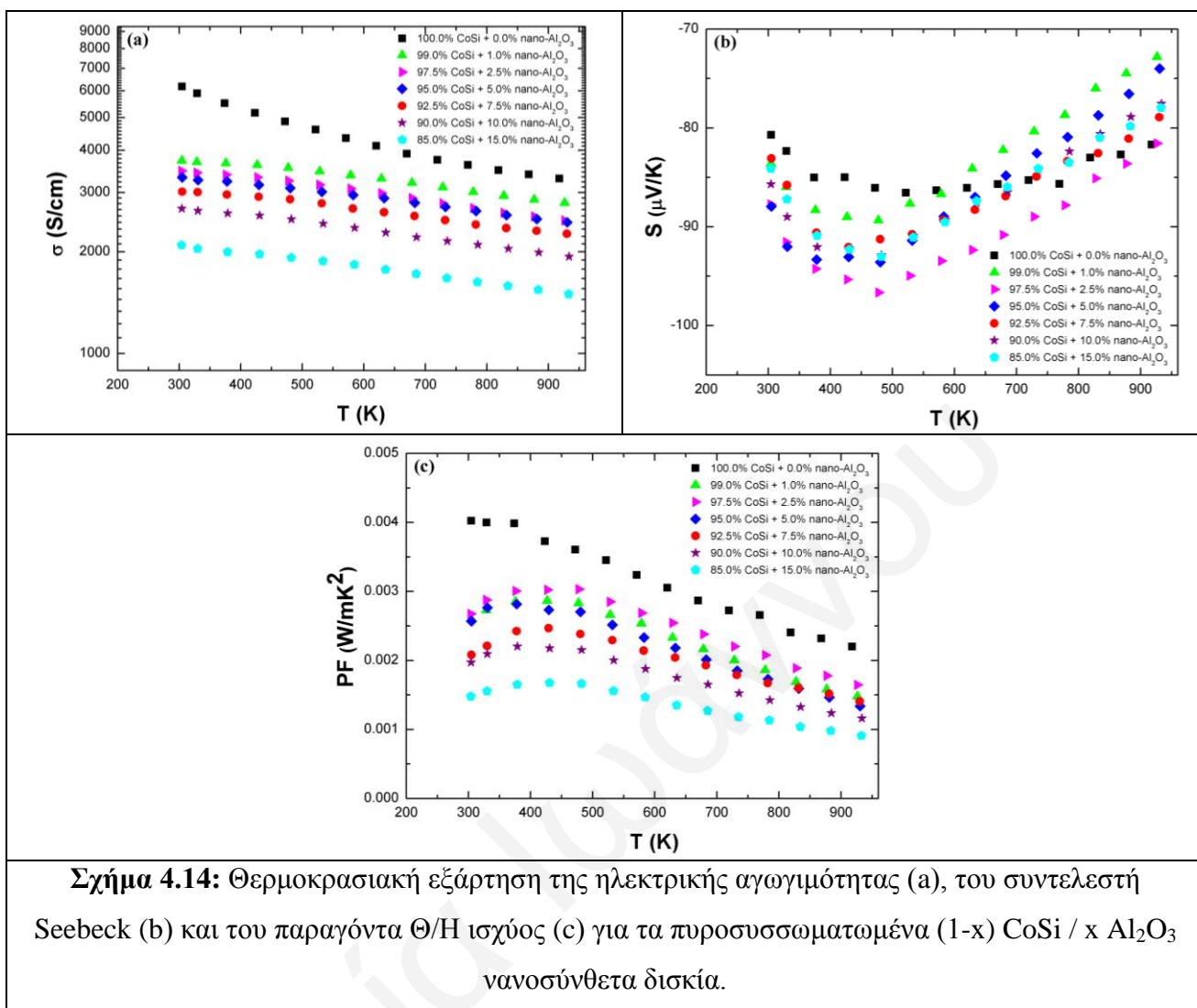




Θ/Η Ιδιότητες

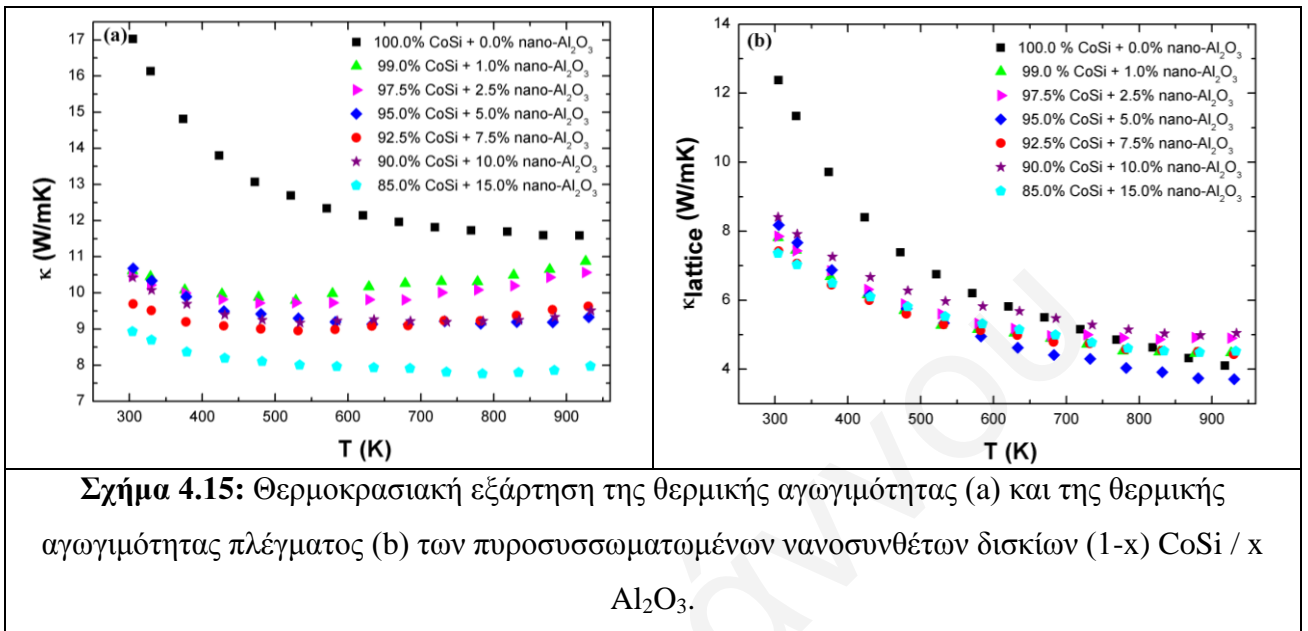
Στον Πίνακα 4.4 παραθέτονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων (συγκέντρωση φορέων, συντελεστής Seebeck, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και ευκινησία) στους 300 K για τα υλικά $\text{CoSi} / x \text{Al}_2\text{O}_3$. Το πρόσημο του συντελεστή Hall, καθώς και του συντελεστή Seebeck της μήτρας CoSi και των νανοσύνθετων CoSi ήταν αρνητικό, υποδηλώνοντας ότι η αγωγιμότητα οφείλεται κυρίως σε ηλεκτρόνια, όπως αναμενόταν. Η συγκέντρωση φορέων βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ $3.7 - 4.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ για τα νανοσύνθετα υλικά υποδηλώνοντας ότι η ενσωμάτωση της Al_2O_3 στη μήτρα προκαλεί μικρή μείωση στη συγκέντρωση φορέων, βλ. Πίνακα 4.4. Ο συντελεστής Seebeck βρέθηκε να είναι παρόμοιος για όλα τα δείγματα, στο εύρος από -80 έως -88 $\mu\text{V/K}$, γεγονός που υποδηλώνει παρόμοια συγκέντρωση φορέων. Επίσης, όταν προστίθεται διαφορετική συγκέντρωση Al_2O_3 , η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται σημαντικά και αυτό σαφώς αποδίδεται στην χαμηλότερη ευκινησία, δες Πίνακα 4.4. Η σημαντική επίδραση της δεύτερης φάσης Al_2O_3 στη μείωση της ευκινησίας και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μπορεί να γίνει κατανοητή από τη συνεισφορά των συσσωματωμάτων Al_2O_3 που σχηματίζονται στα όρια των κόκκων των υλικών.

Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση (a) της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, (b) του συντελεστή Seebeck και (c) του παραγόντα Θ/H ισχύος (σS^2) των πυροσυσσωματωμένων δισκίων $\text{CoSi} / x \text{Al}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 15\%$). Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του CoSi υποδηλώνουν ημι-μεταλλική συμπεριφορά [195-197]. Η κλίση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία φαίνεται να μειώνεται με τη συγκέντρωση Al_2O_3 και αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στη συνεισφορά της Al_2O_3 -φάσης στην ευκινησία. Ο συντελεστής ισχύος της μήτρας CoSi είναι υψηλότερος σε όλο το εύρος της θερμοκρασίας και οφείλεται κυρίως στη χαμηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα όλων των νανοσύνθετων.

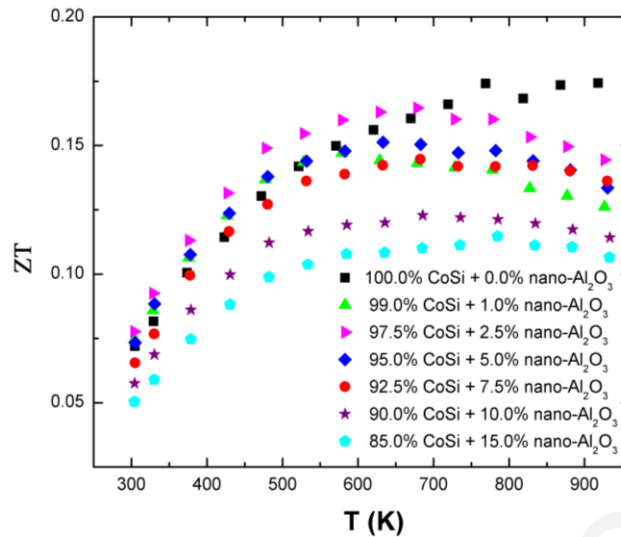


Στο Σχήμα 4.15a παρουσιάζεται η θερμική αγωγιμότητα των νανοσύνθετων CoSi / Al₂O₃ ($0 \leq x \leq 15\%$) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι θερμικές αγωγιμότητες σε θερμοκρασία δωματίου των νανοσύνθετων CoSi / x Al₂O₃ μειώνονται από 17.0 W/mK σε 8.6 W/mK όταν συμμετέχει 0.0% και 15.0% Al₂O₃, δες Πίνακα 4.4. Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση/αποτέλεσμα της εισαγωγής Al₂O₃, η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος (Σχήμα 4.15b) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη σχέση των Wiedemann-Franz $\kappa_L = \kappa - \kappa_e$, όπου $\kappa_e = L \cdot \sigma \cdot T$, χρησιμοποιώντας τις μετρούμενες τιμές για τη θερμική (κ) και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ). Ο αριθμός Lorentz (L) υπολογίστηκε θεωρώντας τον σταθερό ($L = 2.44 \times 10^{-8}$ W. Ω .K⁻²). Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος από όλα τα δείγματα παρουσίασε σημαντική μείωση όταν Al₂O₃ εισήχθη στο υλικό, λόγω της συμβολής της νανο-Al₂O₃, καθώς και το σχηματισμό της μικρο-Al₂O₃ στα όρια των κόκκων (όπως παρατηρήθηκε από SEM). Είναι ενδιαφέρον ότι,

όταν με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης της Al_2O_3 , δεν υπάρχει επιπλέον μείωση στη θερμική αγωγιμότητα πλέγματος.



Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ZT για τα υλικά $\text{CoSi} / x \text{Al}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 15\%$) παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.16. Αν και η υψηλότερη περιεκτικότητα Al_2O_3 (5-15%) επηρεάζει σημαντικά τη θερμική αγωγιμότητα, η υποβάθμιση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν αρκετά σοβαρή και ελήφθησαν μειωμένοι τόσο ο συντελεστή ισχύος όσο και το ZT . Το ZT σε χαμηλότερες θερμοκρασίες παρουσιάστηκε ελαφρώς αυξημένο στο 2.5% αλλά εκτός του πειραματικού σφάλματος, επομένως δεν μπορεί να θεωρηθεί το 2.5% βελτιωμένο υλικό. Είναι ενδιαφέρον πάντως ότι το 2.5% ήταν η βέλτιστη σύσταση για τις σειρές των νανοσυνθέτων που παρουσιάστηκε σε άλλη εργασία, δηλαδή $\text{CoSi} / \text{SiO}_2$ [223]. Η μέγιστη τιμή του παράγοντα Θ/H απόδοσης, ZT , ήταν 0.17 στους 678K για το δείγμα 97.5% $\text{CoSi} / 2.5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ και η θερμοκρασιακή εξάρτηση του προτείνει βελτιωμένες ιδιότητες σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασίας.



Σχήμα 4.16: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του παράγοντα Θ/H απόδοσης, ZT , για τα πυροσυσσωματωμένα νανοςύνθετα δισκία $(1-x) \text{CoSi} / x \text{Al}_2\text{O}_3$.

Ανάλυση της Θερμικής Αγωγιμότητας

Μελετώντας τη θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος, παρατηρήσαμε σημαντική μείωση όταν Al_2O_3 εισήχθη στο υλικό, όμως είναι ενδιαφέρον ότι όταν αυξάνεται η συγκέντρωση της Al_2O_3 , δεν υπάρχει καμία περαιτέρω μείωση στη θερμική αγωγιμότητα πλέγματος. Έτσι, σε αυτό το μέρος εφαρμόσαμε τη Θεωρία Ενεργού Μέσου (EMT) για να κατανοήσουμε καλύτερα τη συμπεριφορά της χρησιμοποιώντας τη Σχέση 4.4.

Στην περίπτωση $(\text{CoSi} / \text{Al}_2\text{O}_3)$ εφαρμόσαμε την Σχέση 4.5, όπου f_1 και f_2 είναι τα κλάσματα της φάσης της μήτρας CoSi και η δεύτερη φάση της νανο- Al_2O_3 , αντίστοιχα, και κ_1 and κ_2 είναι οι θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος των ίδιων φάσεων. Λαμβάνοντας υπόψη τα γνωστά κλάσματα όγκου, τη θερμική αγωγιμότητα της μήτρας ($\kappa_1=13.38 \text{ W/m}\cdot\text{K}$) και τη θερμική αγωγιμότητα της Al_2O_3 ($\kappa_2=16.00 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [224]), η Σχέση 4.5 λύνεται αριθμητικά για " κ ". Το κλάσμα f_2 της Al_2O_3 κυμαίνονταν σε $0.0 - 0.15$, ενώ το κλάσμα του CoSi υπολογίστηκε ακολουθώντας τη σχέση $f_1 + f_2 = 1$, δεξ Πίνακα 4.5.

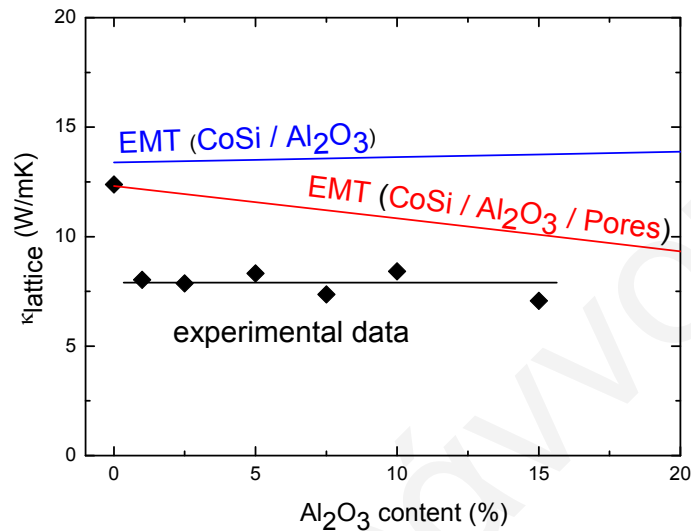
Πίνακας 4.5: Κλάσματα όγκου και τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος που χρησιμοποιήθηκαν για την EMT ανάλυση.

EMT	f_1	f_2	f_3	κ_1	κ_2	κ_3
CoSi / Al ₂ O ₃	1- f_2	0-0.15	-	13.38	16.00	-
CoSi / Al ₂ O ₃ / Pores	1- f_2 - f_3	0-0.15	δες Πίνακα 4.4	13.38	16.00	0.0256

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού παρουσιάστηκαν στο γράφημα με γραμμή με την ένδειξη "EMT (CoSi / Al₂O₃)", στο Σχήμα 4.17. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος είχε προβλεφθεί να αυξηθεί από 13.4 W/m·K έως περίπου 13.8 W/m·K κατά την ενσωμάτωση 15.0% Al₂O₃. Ωστόσο, είναι σαφές ότι η πειραματική θερμική αγωγιμότητα πλέγματος των σύνθετων υλικών είναι σημαντικά χαμηλότερη από την προβλεπόμενη από την EMT, φθάνοντας την τιμή των 7.1 W/m·K. Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι προβλεπόμενες τιμές από την "EMT (CoSi / Al₂O₃)" είναι υψηλότερες σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα γεγονός που υποδηλώνουν τη συμβολή/συνεισφορά μιας επιπλέον φάσης.

Επιπλέον, πρέπει να ληφθεί υπόψη η επίδραση του πορώδους στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος σε αυτά τα υλικά. Έτσι, σε αυτή την περίπτωση (CoSi / Al₂O₃ / πόροι), εφαρμόσαμε την Σχέση 4.6, όπου τα f_1 και f_2 είναι τα κλάσματα των φάσεων που αναφέρθηκαν πιο πάνω και το f_3 είναι το κλάσμα της φάσης του πορώδους, και κ_1 , κ_2 και κ_3 είναι οι θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος των ίδιων φάσεων. Τα κλάσματα f_1 and f_2 ήταν γνωστά ενώ το f_3 λαμβάνεται από τον Πίνακα 4.4. Στη συνέχεια, λαμβάνοντας υπόψη τα γνωστά κλάσματα όγκου, καθώς και με τις θερμικές αγωγιμότητες που αναφέρθηκαν πιο πάνω, αλλά και τη θερμική αγωγιμότητα του αέρα ($\kappa_3=0.03$ W/m·K [221]), η Σχέση 4.6 λύνεται αριθμητικά για " κ ". Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.17 με την ένδειξη "EMT (CoSi / Al₂O₃ / Pores)". Σύμφωνα με τους υπολογισμούς η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος προβλεπόταν να μειωθεί από 12.3 W/m·K σε περίπου 10.1 W/m·K κατά την ενσωμάτωση 15.0% Al₂O₃. Ωστόσο, είναι σαφές ότι η πειραματική θερμική αγωγιμότητα πλέγματος των σύνθετων υλικών είναι ακόμα σημαντικά χαμηλότερη από ό, τι η προβλεπόμενη από την EMT φθάνοντας τη τιμή των 7.1 W/m·K, η οποία είναι μια σημαντική διαφορά. Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η EMT αφορά σύνθετα υλικά

με συστατικά φάσεων σε μακρο-ή μικρο-κλίμακα και δεν περιλαμβάνει την επίδραση των νανοφάσεων. Τέλος, δεν μπορεί να αποκλεισθεί η συνεισφορά του SiO_2 που πιθανώς δημιουργείται κατά τη σύνθεση όπως παρουσιάστηκε στη σύνθεση της μήτρας και θα μπορούσε να οδηγήσει σε περαιτέρω μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος.



Σχήμα 4.17: Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από τη “Θεωρία Ενεργού Μέσου” των πυροσυσσωματωμένων $(1-x) \text{CoSi} / x \text{Al}_2\text{O}_3$ νανοςύνθετων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας Al_2O_3 .

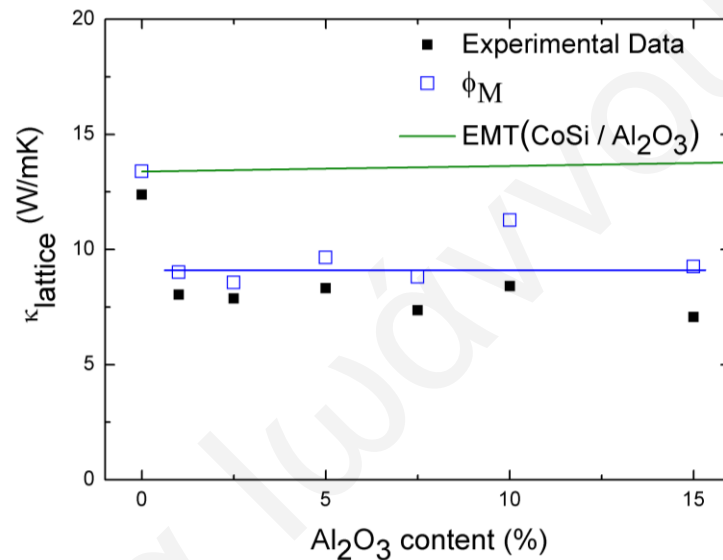
Ανάλυση Συσχέτιση Πορώδους – Θερμικής Αγωγιμότητας

Πιο κάτω θα δούμε αν αφαιρώντας τη συνεισφορά του πορώδους επηρεάζεται ή όχι το υλικό και τελικά η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος.

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν σύμφωνα με τον υπολογισμό από την Σχέση 4.7, για τις τιμές των θερμικών αγωγιμοτήτων σε θερμοκρασία δωματίου για το σύστημα νανοςύνθετων υλικών $(1-x) \text{CoSi} / x \text{Al}_2\text{O}_3$, παρουσιάζονται στο γράφημα με μπλε συνεχή γραμμή, με την ένδειξη “ ϕ_M ”, στο Σχήμα 4.18. Οι πειραματικές τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος παριστάνονται με μαύρα τετράγωνα και οι προβλεπόμενες τιμές από την EMT με πράσινη συνεχή γραμμή.

Έτσι, στο Σχήμα 4.18 παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (μαύρα τετράγωνα) στα νανοςύνθετα $(1-x) \text{CoSi} / x \text{Al}_2\text{O}_3$, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε SiO_2 , οι οποίες είναι παραπλήσιες με την προβλεπόμενη από ϕ_M φθάνοντας την τιμή του 7.1 W/mK για $15.0\% \text{Al}_2\text{O}_3$.

Ως εκ τούτου, στην περίπτωση του ϕ_M , η αρχική τιμή της θερμικής αγωγιμότητας ήταν 13.4 W/mK και μειώθηκε στα 9.3 W/mK για 15% Al_2O_3 . “EMT ($CoSi/Al_2O_3$)” (πράσινη συνεχής γραμμή) προβλέπει αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος από 13.4 W/mK σε 13.8 W/mK για 15.0% SiO_2 . Σαφώς, στην πρόβλεψη ϕ_M παρουσιάστηκαν αρκετά χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με την προβλεπόμενη από την EMT ($CoSi/Al_2O_3$) και έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι αφαιρώντας το πορώδες τελικά μπορούμε να πούμε ότι το φαινόμενο προέρχεται από τη νανο- Al_2O_3 .



Σχήμα 4.18: Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από τις προβλέψεις “ ϕ_M ” και EMT ($CoSi / Al_2O_3$)”, των πυροσυσσωματωμένων νανοςύνθετων δισκίων $CoSi / x Al_2O_3$, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Al_2O_3 .

4.2.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Εν κατακλείδι, νανοςύνθετα υλικά $CoSi / x Al_2O_3$ έχουν συντεθεί επιτυχώς χρησιμοποιώντας $CoSi$ ως μήτρα και νανο- Al_2O_3 μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης, μηχανική μίξη και πυροσυσσωμάτωση. Ο συντελεστής Seebeck βρέθηκε να είναι παρόμοιος για όλα τα δείγματα υποδηλώνοντας παρόμοιο επίπεδο doping όπως αναμένεται. Από την άλλη πλευρά, η ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν σημαντικά μειωμένη και αυτό αποδίδεται στην ύπαρξη της Al_2O_3 στα όρια των κόκκων των δισκίων. Η θερμική αγωγιμότητα αρχικά βρέθηκε να μειώνεται και στη συνέχεια να παρέμεινε σταθερή με αύξηση στη συγκέντρωση της Al_2O_3 . Η υποβάθμιση στην ηλεκτρική αγωγιμότητα ήταν πολύ σοβαρή και μείωσε το συντελεστή

ισχύος και το ZT, με εξαίρεση του μέλους με 2.5% Al_2O_3 το οποίο παρουσίασε μικρή αύξηση στο ZT φθάνοντας στο 0.17 στους 678K. Η μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος μέσω του σχηματισμού νανοσύνθετων υλικών συζητήθηκε κατά την Θεωρία του Ενεργού Μέσου βασισμένη σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις θεωρώντας συνεισφορές $\text{CoSi} / \text{Al}_2\text{O}_3$ και $\text{CoSi} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Pores}$. Τα πειραματικά δεδομένα ήταν πιο κοντά στο μοντέλο $\text{CoSi} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Pores}$, αν και εξακολουθούν να είναι χαμηλότερα από ό, τι είχε προβλεφθεί. Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της νανο- Al_2O_3 , ενώ δεν μπορεί να αποκλειστεί η συνεισφορά/συμβολή του SiO_2 . Επιπλέον, έγινε συσχέτιση της της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος αφαιρώντας το πορώδες, με ακρωνύμια “ ϕ_M ” και “EMT ($\text{CoSi}/\text{Al}_2\text{O}_3$)”, όπου το μοντέλο ϕ_M παρουσίασε αρκετά χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με την προβλεπόμενη από την EMT ($\text{CoSi}/\text{Al}_2\text{O}_3$) και έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο προέρχεται από τη νανο- Al_2O_3 .

4.3 Επίδραση του νανο- νιτρίδιο / οξειδίου του πυριτίου στη δομή και στις Θ/Η ιδιότητες CoSi νανοςύνθετων υλικών

Στόχος της εργασίας αυτής είναι η παρασκευή νανοςύνθετων υλικών μήτρας CoSi και νανο-νιτρίδιο / οξειδίου του πυριτίου (Si_3N_4) και η επίδραση στη δομή αλλά και στη θερμική αγωγιμότητα. Έτσι, σε αυτή την υποενότητα, παρουσιάζεται η κατασκευή νανοςύνθετων υλικών μέσω εισαγωγής νανοσωματιδίων Si_3N_4 μέσα στη Θ/Η μήτρα πυριτιούχου κοβαλτίου (CoSi). Το μητρικό υλικό, CoSi, παρασκευάστηκε μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης και εισήχθησαν διαφορετικές συγκεντρώσεις της νανο- Si_3N_4 με μηχανική μίξη. Εκτός από το νανο- Si_3N_4 σχηματίστηκε και νανο- SiO_2 στα νανοςύνθετα υλικά μας. Στα νανοςύνθετα υλικά μελετήθηκαν ο συντελεστής Seebeck, η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και το φαινόμενο Hall, σε θερμοκρασιακό εύρος 300 - 950 K. Οι δομικές και μορφολογικές αλλαγές όλων των υλικών μελετήθηκαν με Περίθλαση Ακτίνων-X κόνεως, Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Διέλευσης. Τέλος, η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος αναλύθηκε με βάση τη Θεωρία Ενεργού Μέσου.

4.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα εμπορικά διαθέσιμα χημικά σε αυτή την εργασία που χρησιμοποιήθηκαν είναι: α) σκόνη κοβαλτίου, β) σκόνη πυριτίου και γ) νανοσκόνη Si_3N_4 . Όλοι οι χειρισμοί διεξήχθησαν σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (Mbraun), υπό Ar.

Οι συνθήκες σύνθεσης και συσσωμάτωσης, τόσο για τη μηχανική μίξη όσο και για τη θερμική επεξεργασία, για τη μήτρα CoSi, αναφέρθηκαν στην υποενότητα 2.2.1. Έπειτα, επιδιώχθηκε η σύνθεση των νανοςύνθετων υλικών CoSi / x Si_3N_4 , μέσω πυροσυσσωμάτωσης, η οποία περιγράφηκε στην υποενότητα 2.2.2. Τα υλικά που προέκυψαν μελετήθηκαν ως προς τα δομικά και μορφολογικά χαρακτηριστικά τους μέσω των τεχνικών PXRD, SEM (υποενότητα 2.3.1). Σε επιλεγμένα δείγματα πραγματοποιήθηκαν και μελέτες TEM, HRTEM (υποενότητα 2.3.1). Επίσης, πραγματοποιήθηκε και η στοιχειακή ανάλυση των υλικών αυτών, μέσω της τεχνικής EDS (υποενότητα 2.3.1). Τέλος, στα πυροσυσσωματωμένα δισκία εκτελέστηκαν μετρήσεις για τις Θ/Η ιδιότητές τους (συντελεστής Seebeck, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, συγκέντρωση φορέων μέσω του φαινομένου Hall από τη διάταξη PPMS) σύμφωνα με ότι περιγράφηκε στην υποενότητα 2.3.2.

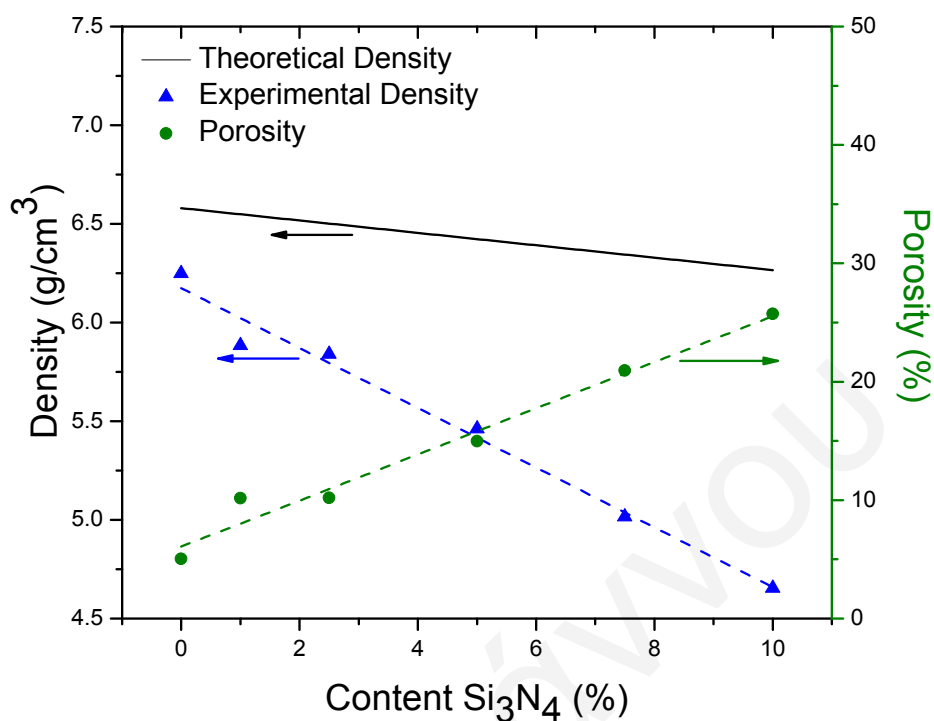
4.3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Σκόνες κοβαλτίου και πυριτίου (α) υπέστησαν μηχανική μίξη μέσα σε γουδί, έτσι ώστε να αναμιχθούν καλά και να παρθούν λεπτές σκόνες, (β) ακολούθως υπέστησαν ψυχρή συσσωμάτωση και θέρμανση, προκειμένου να παρθεί καθαρό μονοφασικό πυριτιούχο κοβάλτιο (CoSi) μέσω αντίδρασης στερεάς φάσης κατάστασης, (γ) έπειτα αναμείχθηκαν με τη νανο-Si₃N₄ μέσω μηχανικής μίξης και τέλος (δ) πυροσυσσωματώθηκαν για το σχηματισμό των νανوسύνθετων, προκειμένου να αξιολογηθούν οι Θ/Η ιδιότητες.

Δομικός Χαρακτηρισμός και Κατασκευή Νανوسύνθετων

Και σε αυτή την υποενότητα χρησιμοποιήθηκε η ίδια μήτρα που αναφέρθηκε στην υποενότητα 3.4. Έτσι, το υλικό μετά τη μηχανική μίξη εμφανίζει μόνο κορυφές των Co και Si, μετά τη θερμική κατεργασία (θέρμανση στους 1000 °C για 20 ώρες), το υλικό αποτελείται μόνο από μονοφασικό CoSi και τέλος μετά την πυροσυσσωμάτωση, για το σχηματισμό των νανوسύνθετων CoSi / x Si₃N₄, δε διαφοροποιείται. Η απουσία κορυφών Si₃N₄ αποδίδεται στην μικρή ποσότητα ή / και το ισχυρό υπόβαθρο των ακτινογραφημάτων λόγω του φθορισμού.

Στο Σχήμα 4.19 απεικονίζονται οι θεωρητικές πυκνότητες, οι πειραματικές πυκνότητες και το πορώδες των πυροσυσσωματωμένων νανوسύνθετων δισκίων CoSi / x Si₃N₄ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Si₃N₄. Υπολογιστήκαν με ότι προαναφέρθηκε στην υποενότητα 4.1.2. Σύμφωνα με αυτούς τους υπολογισμούς, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.6 οι τιμές για τις θεωρητικές πυκνότητες, τις πειραματικές πυκνότητες και το πορώδες των πυροσυσσωματωμένων CoSi / x Si₃N₄ νανوسύνθετων δισκίων. Η θεωρητική πυκνότητα των πυροσυσσωματωμένων δισκίων ($\rho_{\text{θεωρητική}}$), παρουσιάζεται επίσης στο Σχήμα 4.19 με συνεχή γραμμή, και αναμένεται να μειωθεί από 6.58 g/cm³ έως 6.27 g/cm³ με τη συγκέντρωση Si₃N₄ (έως 10.0%) με βάση τον κανόνα μιγμάτων (Σχέση 4.1). Η πυκνότητα των δισκίων ($\rho_{\text{πειραματική}}$) βρέθηκε να μειώνεται μονότονα από 6.25 g/cm³ έως 4.65 g/cm³. Είναι σαφές ότι αυτές οι τιμές ήταν χαμηλότερες από εκείνες που αναμένονται με βάση την Σχέση 4.1 και αυτό αποδίδεται στο αυξημένο πορώδες, δεξ κύκλους στο Σχήμα 4.19. Το πορώδες φαίνεται να αυξάνεται με την εισαγωγή του σκληρού Si₃N₄ ενώ πυροσυσσωμάτωση σε υψηλότερη θερμοκρασία δε βελτιώνει την πυκνότητα των δισκίων (βλέπε υποενότητα 4.1.2).



Σχήμα 4.19: Θεωρητική πυκνότητα, πειραματική πυκνότητα και το πορώδες των πυροσυσσωματωμένων CoSi / x Si₃N₄ νανοσύνθετων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας Si₃N₄.

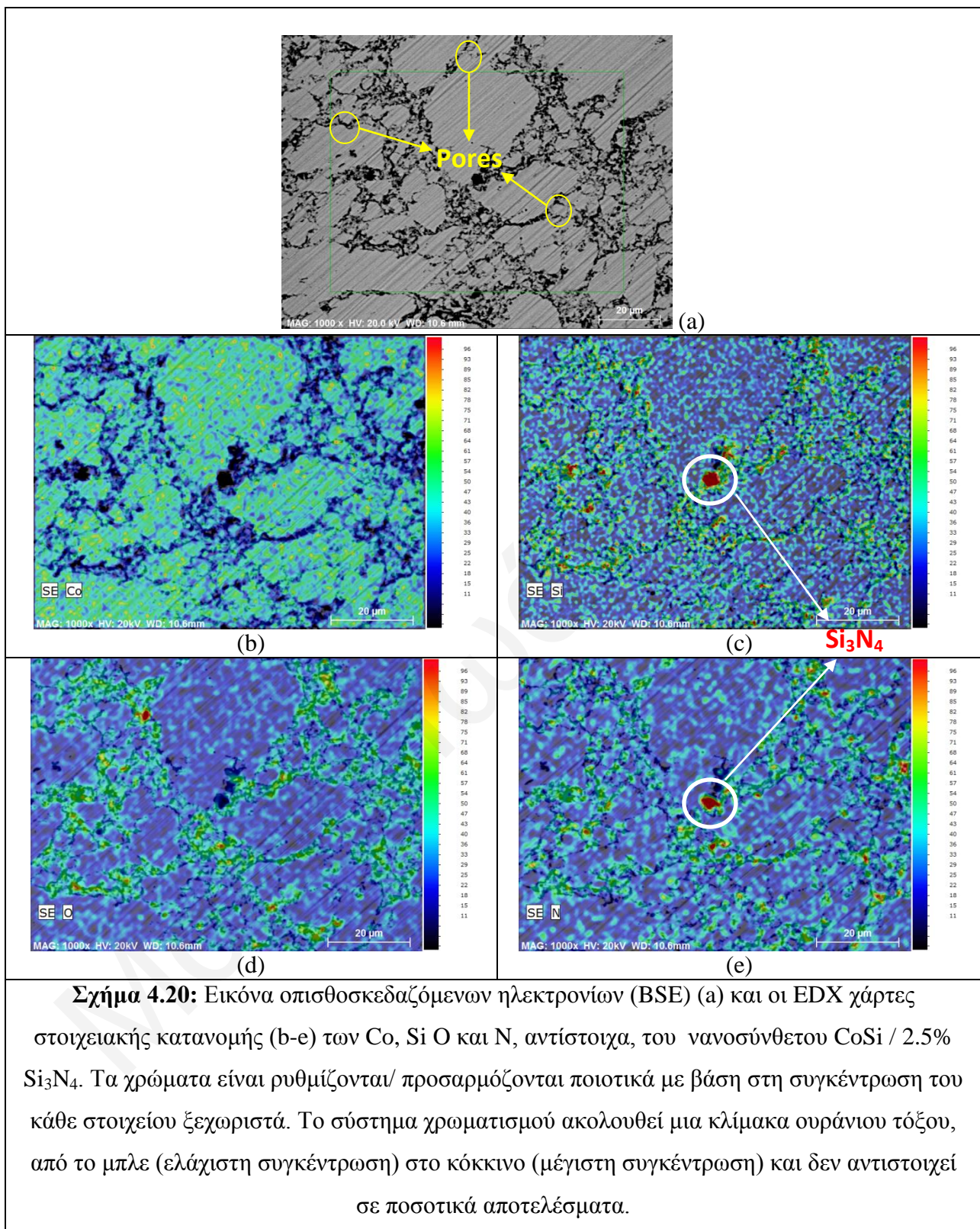
Πίνακας 4.6: Θεωρητική πυκνότητα, πειραματική πυκνότητα και το πορώδες των πυροσυσσωματωμένων νανοσύνθετων δισκίων (1-x) CoSi / x Si₃N₄ (0 ≤ x ≤ 10%) στους 300K.

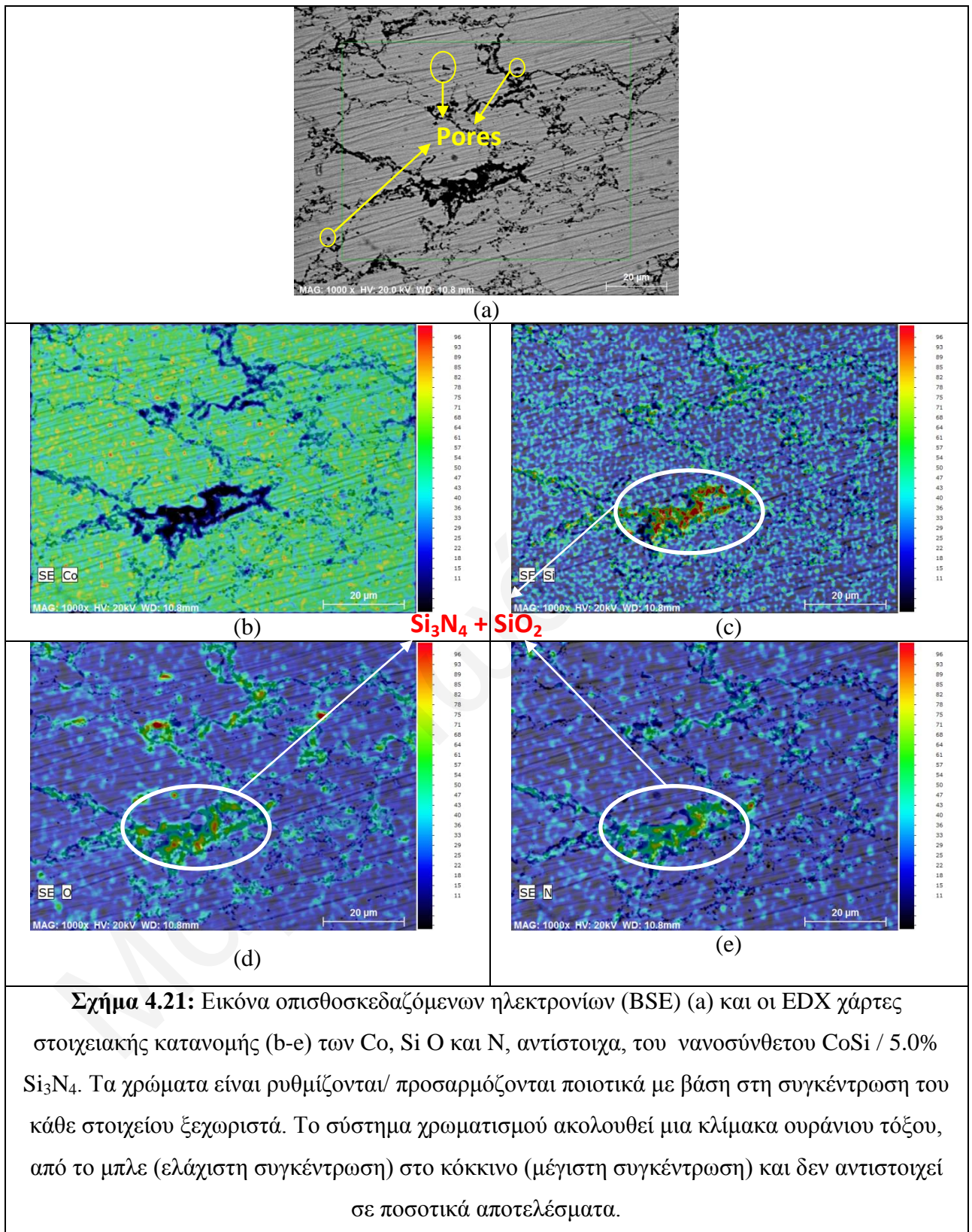
Σύσταση	x (%)	$\rho_{\text{θεωρητική}}$ (g/cm ³)	$\rho_{\text{πειραματική}}$ (g/cm ³)	Πορώδες (vol %)
100.0 CoSi: 0.0 Si ₃ N ₄	0.0	6.58	6.25	5.05
97.5 CoSi: 1.0 Si ₃ N ₄	2.5	6.55	5.88	10.16
95.0 CoSi: 2.5 Si ₃ N ₄	5.0	6.50	5.83	10.19
92.5 CoSi: 5.0 Si ₃ N ₄	7.5	6.42	5.46	14.97
90.0 CoSi: 7.5 Si ₃ N ₄	10.0	6.34	5.01	20.95
85.0 CoSi: 10.0 Si ₃ N ₄	15.0	6.27	4.65	25.72

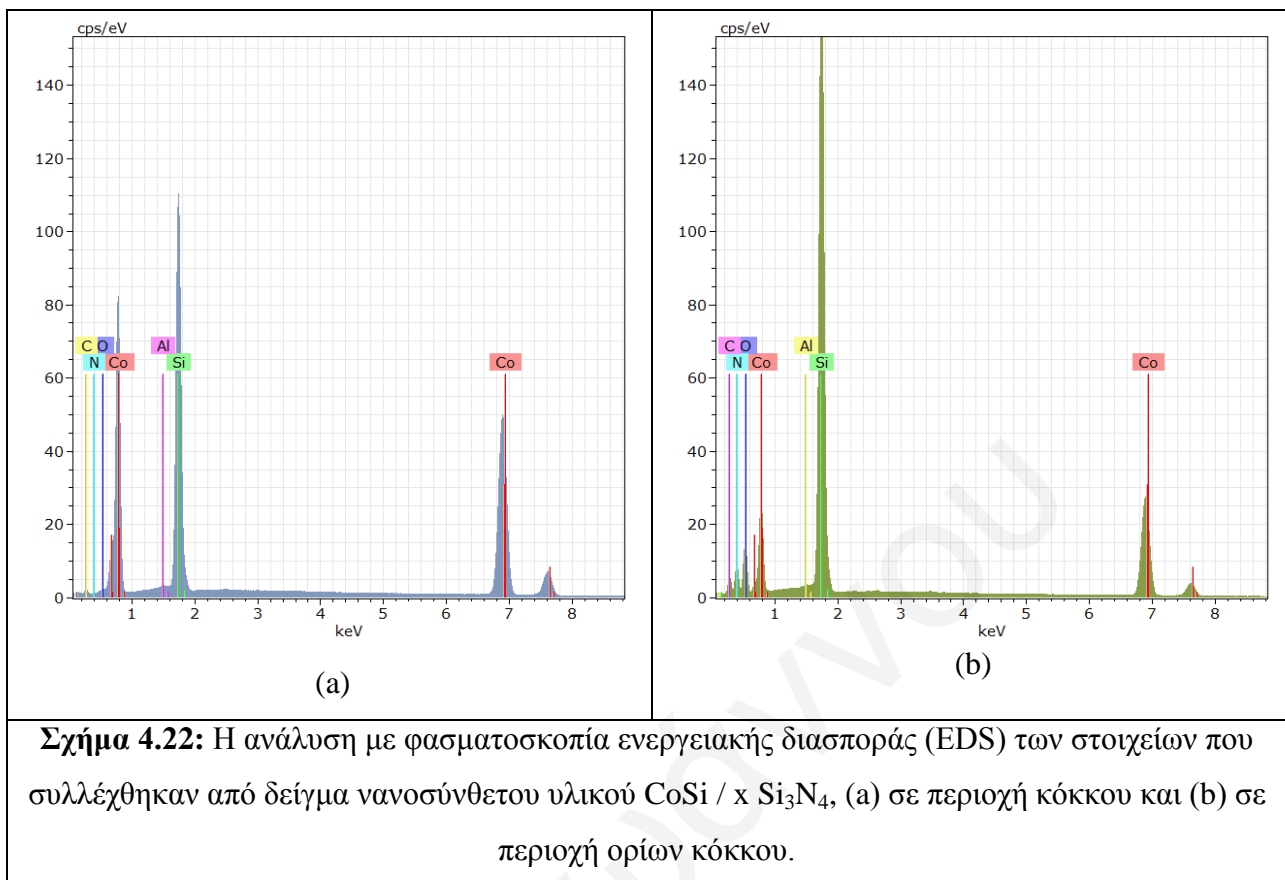
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και Στοιχειακή Ανάλυση

Προκειμένου να μελετηθεί η μορφολογία των νανοσύνθετων $\text{CoSi} / x \text{Si}_3\text{N}_4$, τα πυροσυσσωματωμένα δείγματα εξετάστηκαν από SEM / EDX (βλέπε Σχήματα 4.20-4.21). Στα Σχήματα 4.20a και 4.21a παρουσιάζονται οι εικόνες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) όπου παρατηρούνται ξεκάθαρα τα όρια των κόκκων στην επιφάνεια των δισκίων $\text{CoSi} / x \text{Si}_3\text{N}_4$.

Η χαρτογράφηση EDX χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση της κατανομής όλων των στοιχείων, δηλαδή, Co, Si, O και N. Τα Σχήματα 4.20b-e και 4.21b-e παρουσιάζουν τη κατανομή των Co, Si, O και N στα δισκία $\text{CoSi} / 2.5\% \text{Si}_3\text{N}_4$ και $\text{CoSi} / 5.0\% \text{Si}_3\text{N}_4$, αντίστοιχα. Βάσει αυτών των αποτελεσμάτων, η κατανομή των Co και Si βρέθηκε να είναι σχετικά ομοιόμορφη. Αυξημένη ποσότητα αζώτου παρατηρήθηκε στα όρια των κόκκων και αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στα συσσωματώματα Si_3N_4 σε μικρο-κλίμακα σε όλα τα δισκία $\text{CoSi} / x \text{Si}_3\text{N}_4$ ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης Si_3N_4 , δες Σχήματα 4.20e και 4.21e. Είναι ενδιαφέρον ότι, παρατηρήθηκε επίσης ποσότητα οξυγόνου στα όρια των κόκκων, που πιθανώς προέκυψε κατά τη σύνθεση / συμπίεση των δισκίων λόγω ελαφράς οξείδωσης (Σχήματα 4.20d και 4.21d), υποδηλώνοντας το σχηματισμό της φάσης SiO_2 , Σχήμα 4.22b). Στο Σχήμα 4.22 παρουσιάζονται δύο φάσματα (από περιοχή κόκκου, Σχήμα 4.22a και από περιοχή ορίων κόκκου, Σχήμα 4.22b) από την ανάλυση με φασματοσκοπία ενεργειακής διασποράς (EDS) των στοιχείων που συλλέχθηκαν από δείγμα νανοσύνθετου υλικού $\text{CoSi} / x \text{Si}_3\text{N}_4$. Σύμφωνα με τα ποιοτικά αποτελέσματα από το EDS, στην περιοχή των ορίων κόκκου παρουσιάζεται μεγαλύτερη κορυφή οξυγόνου και πυριτίου από ότι στην περιοχή του κόκκου, πράγμα που υποδηλώνει την ελαφρά οξείδωση που πιθανόν να προέκυψε σύνθεση / πυροσυσσωμάτωση των δισκίων (σχηματισμός της φάσης SiO_2).







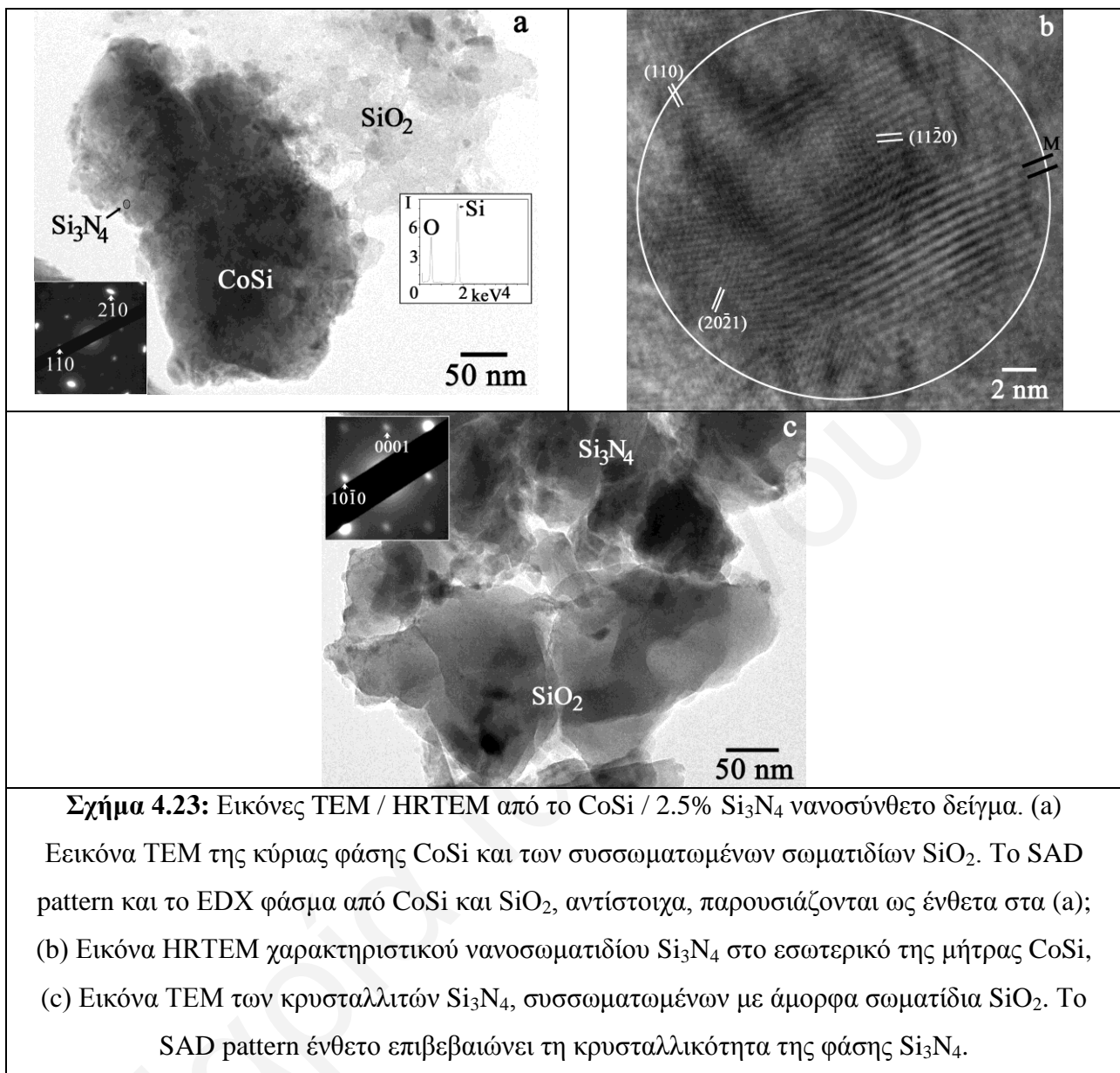
Τα νανοσύνθετα CoSi μελετήθηκαν περαιτέρω από παρατηρήσεις TEM, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.23 από το δείγμα με 2.5% Si_3N_4 . Η κύρια φάση, CoSi αποτελείται από μεγάλους κρυστάλλους με τυπικά μεγέθη 400-900 nm. Είναι μόνο κρυσταλλικής φύσης, όπως φαίνεται στο ένθετο με επιλεγμένη περιοχή περίθλασης (SAD - selected area diffraction pattern) στο Σχήμα 4.23a, όπου οι κύριες CoSi ανακλάσεις έχουν δεικτοδοτηθεί.

Εισαγωγή των νανοσωματιδίων Si_3N_4 πραγματοποιήθηκε μεταξύ των κόκκων CoSi , όπως παρουσιάζεται τόσο στο Σχήμα 4.23a (μαύρο βέλος) όσο και στην εικόνα HRTEM του Σχήματος 4.23b. Το σωματίδιο έχει σχεδόν σφαιρικό σχήμα με διάμετρο 20 nm και είναι συνεκτικά ενσωματωμένο (coherently embedded) στο CoSi , όπως αποδεικνύεται από το σχέδιο κροσσών Moiré που τοποθετούνται στους δύο κρυστάλλους, CoSi και Si_3N_4 . Οι αναλώμενοι κροσσοί πλέγματος αποδίδονται στα $(20 \bar{2} 1)$, $(11 \bar{2} 0)$ και (110) επίπεδα κρυστάλλου του εξαγωνικού Si_3N_4 και του κυβικού CoSi , αντίστοιχα.

Εκτός από τα μικρά νανοσωματίδια Si_3N_4 που είναι ενσωματωμένα μέσα στο CoSi , ανιχνεύθηκε επίσης με TEM και EDS ο σχηματισμός των απλών κρυσταλλικών κόκκων Si_3N_4 . Οι εν λόγω κόκκοι παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.23c, όπως και η συσσωμάτωση με

σωματίδια SiO_2 . Οι κόκκοι Si_3N_4 είναι μέχρι 300 nm σε μέγεθος και είναι απλοί κρυσταλλικοί, όπως υποδεικνύεται από το SAD pattern ένθετο στο σχήμα, όπου φαίνεται η $[11\bar{2}0]$ προβολή. Πρέπει να σημειωθεί εδώ ότι η περίσσεια της φάσης Si_3N_4 στο δείγμα είναι στη μορφή μεγάλων κρυσταλλιτών. Επιπλέον, ανιχνεύθηκαν μερικά νανοσωματίδια Si_3N_4 μέσα στα άμορφα σωματίδια SiO_2 , και τα δύο από πειράματα απεικόνισης HRTEM, καθώς και από EDX σημειακή ανάλυση.

Είναι ενδιαφέρον ότι μαζί με το CoSi , παρατηρείται επίσης η ύπαρξη της φάσης SiO_2 , συσσωματωμένη με τους μητρικούς κόκκους, όπως απεικονίζεται στο Σχήμα 4.23a. Το SiO_2 είναι εντελώς άμορφο και επομένως η παρουσία του επιβεβαιώθηκε από EDX ανάλυση και ένα τυπικό φάσμα απεικονίζεται ως ένθετο στην ίδια εικόνα. Με βάση τις παρατηρήσεις TEM, η φάση SiO_2 δεν είναι περισσότερο από 5-10%, στα δείγματα που μελετήθηκαν.



Σχήμα 4.23: Εικόνες TEM / HRTEM από το CoSi / 2.5% Si₃N₄ νανοςύνθετο δείγμα. (a) Εικόνα TEM της κύριας φάσης CoSi και των συσσωματωμένων σωματιδίων SiO₂. Το SAD pattern και το EDX φάσμα από CoSi και SiO₂, αντίστοιχα, παρουσιάζονται ως ένθετα στα (a); (b) Εικόνα HRTEM χαρακτηριστικού νανοςωματιδίου Si₃N₄ στο εσωτερικό της μήτρας CoSi, (c) Εικόνα TEM των κρυσταλλιτών Si₃N₄, συσσωματωμένων με άμορφα σωματίδια SiO₂. Το SAD pattern ένθετο επιβεβαιώνει τη κρυσταλλικότητα της φάσης Si₃N₄.

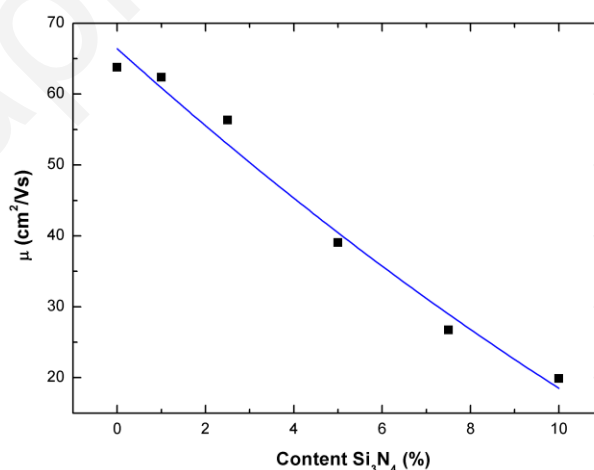
Θ/Η Ιδιότητες

Στον Πίνακα 4.7 παραθέτονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων (συγκέντρωση φορέων, συντελεστής Seebeck, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα και ευκινησία) στους 300 K για τα υλικά CoSi / x Si₃N₄. Το πρόσημο του συντελεστή Hall, καθώς και του συντελεστή Seebeck της μήτρας CoSi και των νανοςύνθετων CoSi ήταν αρνητικό, υποδηλώνοντας ότι η αγωγιμότητα οφείλεται κυρίως σε ηλεκτρόνια, όπως αναμενόταν. Η συγκέντρωση φορέων βρέθηκε να είναι της τάξεως των $4\text{-}5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ (ελαφρή μείωση με τις τιμές x) για όλα τα δείγματα, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ενσωμάτωση του Si₃N₄ στη μήτρα δεν τους επηρεάζει σημαντικά, δες Πίνακα 4.7. Επίσης, όταν προστίθεται διαφορετική συγκέντρωση

Si_3N_4 , η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται σημαντικά και αυτό σαφώς οφείλεται στη χαμηλότερη ευκινησία (factor > 3 όταν προστίθεται 10.0% Si_3N_4 , δεξ Σχήμα 4.24). Η σημαντική επίδραση του Si_3N_4 στη μείωση της ευκινησίας μπορεί να γίνει κατανοητή από τη συνεισφορά των συσσωματωμάτων $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ που σχηματίζονται στα όρια των κόκκων των υλικών, όπως φαίνεται από τις μελέτες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

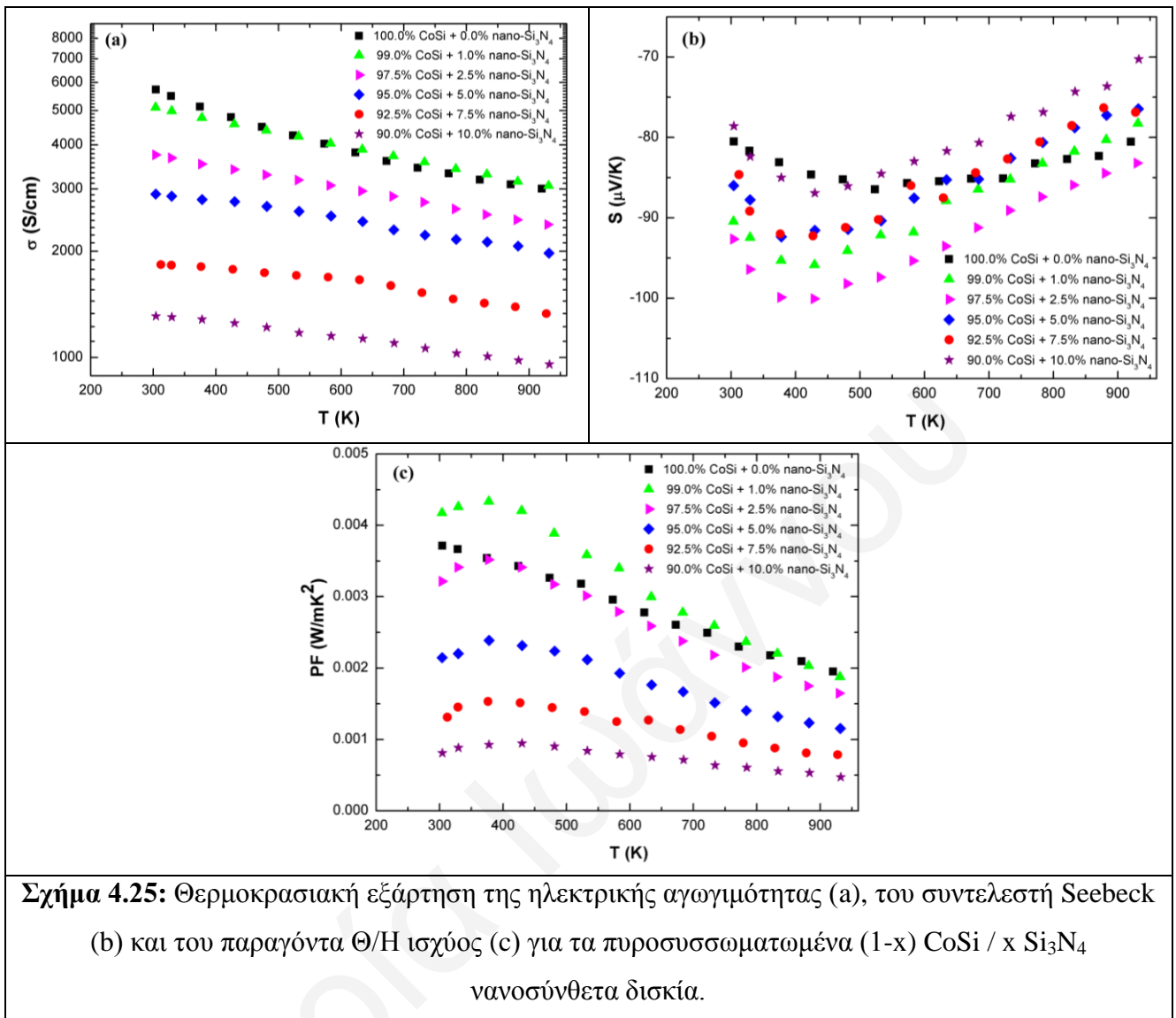
Πίνακας 4.7: Θερμοηλεκτρικές Ιδιότητες CoSi νανοσύνθετων ($0 \leq x \leq 10\%$) στους 300K.

Σύσταση	x (%)	Συγκέντρωση Φορέων n (10^{20}cm^{-3})	Ευκινησία (cm^2/Vs)	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/cm)	Συντελεστής Seebeck ($\mu\text{V}/\text{K}$)	Θερμική Αγωγιμότητα ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)	Θερμική αγωγιμότητα Πλέγματος ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
100.0 CoSi: 0.0 Si_3N_4	0.0	5.61	63.79	5732	-80.5	15.7	11.4
99.0 CoSi: 1.0 Si_3N_4	1.0	5.11	62.39	5104	-90.4	13.0	9.2
97.5 CoSi: 2.5 Si_3N_4	2.5	4.15	56.35	3746	-92.6	10.9	8.1
95.0 CoSi: 5.0 Si_3N_4	5.0	4.64	39.05	2902	-85.9	7.6	5.4
92.5 CoSi: 7.5 Si_3N_4	7.5	4.28	26.73	1833	-84.6	5.4	4.0
90.0 CoSi: 10.0 Si_3N_4	10.0	4.11	19.91	1311	-78.6	4.2	3.2



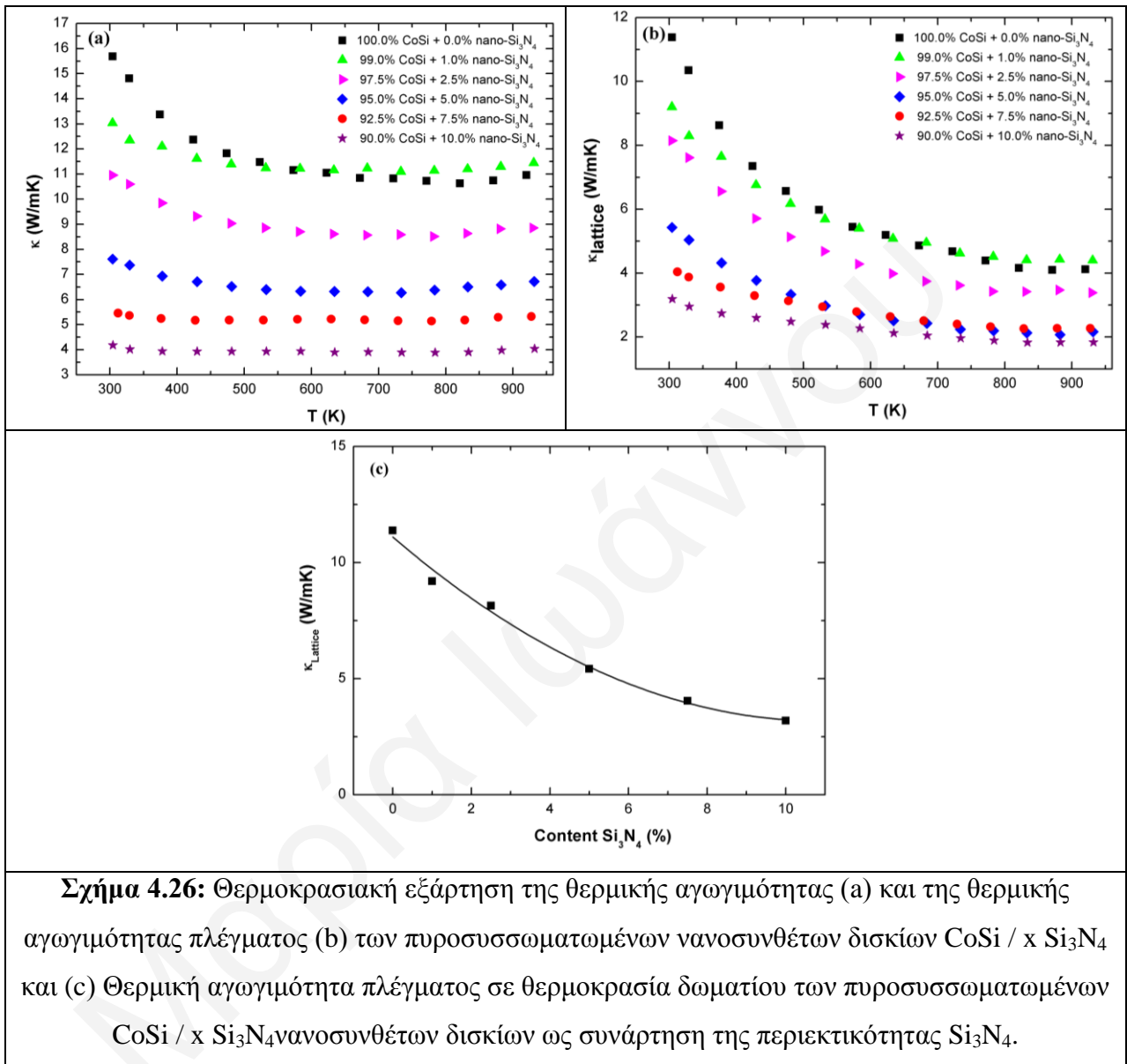
Σχήμα 4.24: Ευκινησία των πυροσυσσωματωμένων CoSi / x Si_3N_4 νανοσύνθετων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας Si_3N_4 .

Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση (a) της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, (b) του συντελεστή Seebeck και (c) του παραγόντα Θ/H ισχύος (σS^2) των πυροσυσσωματωμένων δισκίων $\text{CoSi} / x \text{Si}_3\text{N}_4$ ($0 \leq x \leq 10\%$). Οι ηλεκτρικές ιδιότητες του CoSi υποδηλώνουν ημι-μεταλλική συμπεριφορά [195-197]. Στο Σχήμα 4.25b παρουσιάζεται η εξάρτηση από τη θερμοκρασία του συντελεστή Seebeck των μελών $\text{CoSi} / x \text{Si}_3\text{N}_4$. Όλα τα δείγματα παρουσιάζουν n-τύπο συντελεστή Seebeck σε ολόκληρο το θερμοκρασιακό εύρος, υποδεικνύοντας/υποδηλώνοντας ότι οι φορείς τύπου-ηλεκτρονίων κυριαρχούν οι ιδιότητες μεταφοράς και είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία [1]. Οι τιμές του συντελεστή Seebeck είναι αρκετά παρόμοιες για όλα τα δείγματα ενώ υπάρχει ελαφρώς μέγιστο όριο στο 2.5%. Επιπλέον, ο παραγόντα Θ/H ισχύος του 1% Si_3N_4 είναι βελτιωμένος σε σύγκριση με τα άλλα δείγματα (4.34 mW/mK^2 σε σύγκριση με 3.7 mW/mK^2 για τη μήτρα CoSi στους 300K) και αυτό είναι περισσότερο εμφανής σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες είναι παρόμοιος με το υλικό της μήτρας λόγω τόσο του συντελεστή Seebeck και όσο και της συμπεριφοράς της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



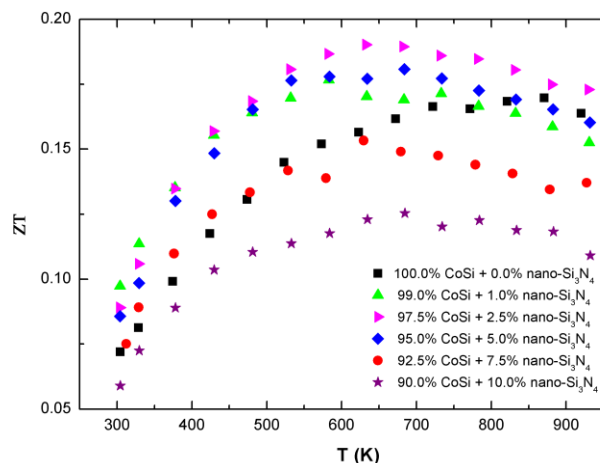
Στο Σχήμα 4.26α παρουσιάζεται η θερμική αγωγιμότητα των νανοσύνθετων CoSi / x Si₃N₄ ($0 \leq x \leq 10\%$) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι θερμικές αγωγιμότητες σε θερμοκρασία δωματίου των νανοσύνθετων CoSi / x Si₃N₄ μειώνονται από 15.7 W/mK σε 4.2 W/mK όταν συμμετέχει 0.0% και 10.0% Si₃N₄, (δες Πίνακα 4.7). Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση/αποτέλεσμα της εισαγωγής Si₃N₄, η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος (Σχήμα 4.26b και c) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τη σχέση των Wiedemann-Franz $\kappa_{\text{lattice}} = \kappa_{\text{total}} - \kappa_{\text{electron}}$, όπου $\kappa_{\text{electron}} = L \cdot \sigma \cdot T$, χρησιμοποιώντας τις μετρούμενες τιμές για τη θερμική (κ_{total}) και την ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ). Ο αριθμός Lorentz (L) υπολογίστηκε θεωρώντας τον σταθερό ($L = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$). Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος από όλα τα δείγματα παρουσίασε ισχυρή εξάρτηση στις τιμές x και μειώθηκε μονότονα με το νανο-Si₃N₄. Αυτό αποδίδεται στην ενσωμάτωση της φάσης νανο-Si₃N₄ στη μήτρα, στις φάσεις

συσσωματωμάτων μικρο- και νανο-SiO₂ και Si₃N₄ (όπως παρατηρήθηκαν από τις μελέτες TEM) όπου ενίσχυσε τη σκέδαση φωνονίων καθώς και το παρατηρούμενο πορώδες.



Σχήμα 4.26: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της θερμικής αγωγιμότητας (a) και της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (b) των πυροσυσσωματωμένων νανοσυνθέτων δισκίων CoSi / x Si₃N₄ και (c) Θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου των πυροσυσσωματωμένων CoSi / x Si₃N₄ νανοσυνθέτων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας Si₃N₄.

Η θερμοκρασιακή εξάρτηση του ZT για τα υλικά CoSi / x Si₃N₄ (0 ≤ x ≤ 10%) παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.27. Το ZT βελτιώθηκε, όχι σημαντικά, στη συγκέντρωση 2.5% νανο-Si₃N₄. Το μέλος αυτό παρουσίασε παρόμοιο συντελεστή ισχύος με το αρχικό, αλλά μικρότερη θερμική αγωγιμότητα. Το μέλος με 1% εμφάνισε υψηλότερο συντελεστή ισχύος, αλλά δεν υπερβαίνει τη τιμή ZT του αρχικού υλικού δεδομένου ότι η θερμική αγωγιμότητά του δεν ήταν τόσο χαμηλή. Συνολικά, η μέγιστη τιμή του παράγοντα Θ/Η απόδοσης, ZT, λήφθηκε στο δείγμα CoSi / 2.5% Si₃N₄ και ήταν 0.19 στους 633K.



Σχήμα 4.27: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του παράγοντα Θ/Η απόδοσης, ZT, για τα πυροσυσσωματωμένα νανοσύνθετα δισκία CoSi / x Si₃N₄.

Ανάλυση της Θερμικής Αγωγιμότητας

Μελετώντας τη θερμική αγωγιμότητα πλέγματος, παρατηρήσαμε εξάρτηση στις τιμές x και μονότονη μείωση με το νανο-Si₃N₄. Σημειώσαμε ότι αυτό αποδίδεται στην ενσωμάτωση της φάσης νανο-Si₃N₄ στη μήτρα, στις φάσεις συσσωματωμάτων μικρο- και νανο-SiO₂ και Si₃N₄ όπου ενίσχυσε τη σκέδαση φωνονίων καθώς και το παρατηρούμενο πορώδες. Για αυτό το λόγο, σε αυτό το μέρος, εφαρμόσαμε τη Θεωρία Ενεργού Μέσου (EMT) για να κατανοήσουμε καλύτερα τη συμπεριφορά της χρησιμοποιώντας τη Σχέση 4.4.

Έτσι, λαμβάνοντας υπόψη το σύστημα CoSi / Si₃N₄ χρησιμοποιούμε για αρχή τη Σχέση 4.5, όπου f_1 και f_2 και κ_1 and κ_2 είναι τα κλάσματα των φάσεων και οι θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος της μήτρας CoSi και της δεύτερης φάσης Si₃N₄, αντίστοιχα. Το κλάσμα f_2 του Si₃N₄ κυμαινόταν σε 0.0 – 0.10, ενώ το κλάσμα του CoSi υπολογίστηκε ακολουθώντας τη σχέση $f_1 + f_2 = 1$, δεξ Πίνακα 4.8.

Πίνακας 4.8: Κλάσματα όγκου και τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος που χρησιμοποιήθηκαν για την EMT ανάλυση.

EMT	f_1	f_2	f_3	f_4	κ_1	κ_2	κ_3	κ_4
CoSi/Si₃N₄	1- f_2	0-0.10	-	-	13.38	30.1	-	-
CoSi/Si₃N₄/SiO₂	1- f_2 - f_3	0-0.10	0.05	-	13.38	30.1	1.38	-
CoSi/Si₃N₄/SiO₂/Pores	1- f_2 - f_3 - f_4	0-0.10	0.05	δες Πίνακα 4.9	13.38	30.1	1.38	0.0256

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού παρουσιάστηκαν στο γράφημα με την ανώτερη γραμμή με την ένδειξη "EMT (CoSi / Si₃N₄)", στο Σχήμα 4.28. Λαμβάνοντας υπόψη τα γνωστά κλάσματα όγκου, τη θερμική αγωγιμότητα της μήτρας ($\kappa_1=13.38$ W/m·K) και τη θερμική αγωγιμότητα του Si₃N₄ ($\kappa_2=30.10$ W/m·K [198]), η Σχέση 4.5 λύνεται αριθμητικά για "κ". Να σημειωθεί ότι η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος της μήτρας κ_1 , υπολογίστηκε με τον ίδιο τρόπο όπως προαναφέρθηκε. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος είχε προβλεφθεί να αυξηθεί από 13.4 W/m·K έως περίπου 14.6 W/m·K κατά την ενσωμάτωση 10.0% Si₃N₄. Ωστόσο, είναι σαφές ότι η πειραματική θερμική αγωγιμότητα πλέγματος των σύνθετων υλικών είναι σημαντικά χαμηλότερη από την προβλεπόμενη από την EMT (CoSi / Si₃N₄), φθάνοντας την τιμή των 3.2 W/m·K.

Ως εκ τούτου, ένας πρόσθετος μηχανισμός απαιτήθηκε να συμπεριληφθεί στην ανάλυση. Από τις μελέτες με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρουσιάστηκε η ύπαρξη του SiO₂, και έτσι αναπτύχθηκε το μοντέλο EMT (CoSi/Si₃N₄/SiO₂), όπου τώρα ισχύει η Σχέση 4.6. Τα f_1 και f_2 είναι τα κλάσματα των φάσεων που αναφέρθηκαν πιο πάνω και το f_3 είναι το κλάσμα της φάσης του SiO₂, και κ_1 , κ_2 και κ_3 είναι οι θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος των ίδιων φάσεων. Το κλάσμα όγκου του Si₃N₄ κυμαινόταν σε 0.0 – 0.10, το κλάσμα όγκου του SiO₂ εκτιμήθηκε από την ηλεκτρονική μικροσκοπία και για τους σκοπούς της EMT ανάλυσης διατηρήθηκε σταθερή τιμή στο 0.05 και το κλάσμα όγκου του CoSi υπολογίστηκε από τη σχέση $f_1 + f_2 + f_3 = 1$, δες Πίνακα 4.8. Προκειμένου να προσδιορίσουμε την ποσότητα της SiO₂ προσεγγίστηκε το πρώτο σημείο μας που προέκυψε από περιεκτικότητα 5% SiO₂. Να σημειώσουμε ότι το κλάσμα όγκου του SiO₂ το θέσαμε 5% λόγω του ότι συμπίπτει με το πρώτο σημείο μας. Λαμβάνοντας υπόψη τα γνωστά κλάσματα όγκου, καθώς και τις θερμικές αγωγιμότητες που αναφέρθηκαν πιο πάνω, αλλά και τη θερμική αγωγιμότητα του SiO₂

($\kappa_3=1.38 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [136]), η Σχέση 4.6 λύνεται αριθμητικά για "κ". Τα αποτελέσματα του υπολογισμού παρουσιάστηκαν στο γράφημα με γραμμή με την ένδειξη "EMT (CoSi / Si₃N₄ / SiO₂)", στο Σχήμα 4.28, όπου οι προβλεπόμενες τιμές εξακολουθούν να είναι πολύ υψηλότερες από τα πειραματικά δεδομένα. Σύμφωνα με το μοντέλο, η αρχική τιμή της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος ήταν 12.5 W/m·K και αυξήθηκε στα 13.7 W/m·K ενώ, από την άλλη πλευρά, οι πειραματικές τιμές μειώθηκαν στο 3.2 W/m·K, για 10.0% Si₃N₄, αντίστοιχα.

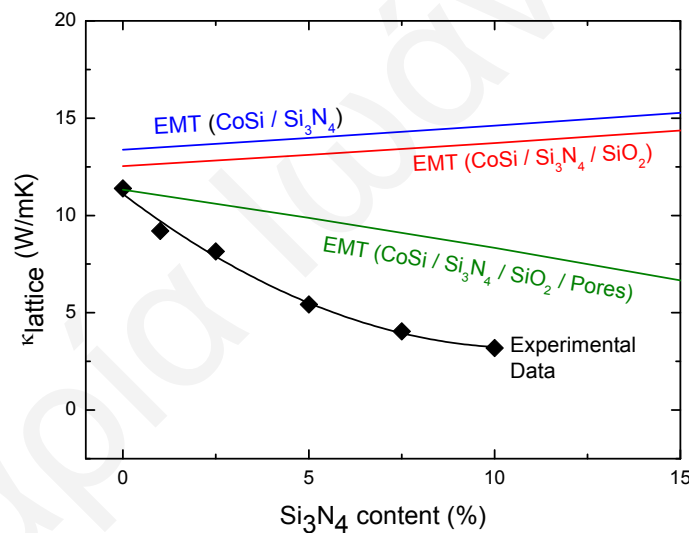
Τέλος, δεν μπορεί να αποκλειστεί η επιπρόσθετη συνεισφορά/συμβολή του πορώδους στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος σε αυτά τα δισκία. Έτσι, συμπεριλαμβάνοντας τη συνεισφορά του πορώδους θα έχουμε ένα υλικό με τέσσερις φάσεις (CoSi/Si₃N₄/SiO₂/Pores) και η Σχέση 4.6 γράφτηκε ως:

$$f_1 \frac{\kappa_1 - \kappa}{\kappa_1 + 2\kappa} + f_2 \frac{\kappa_2 - \kappa}{\kappa_2 + 2\kappa} + f_3 \frac{\kappa_3 - \kappa}{\kappa_3 + 2\kappa} + f_4 \frac{\kappa_4 - \kappa}{\kappa_4 + 2\kappa} = 0 \quad \text{και} \quad f_1 + f_2 + f_3 + f_4 = 1, \quad (4.8)$$

όπου f_1, f_2, f_3 είναι τα κλάσματα των φάσεων που αναφέρθηκαν πιο πάνω και f_4 είναι το κλάσμα της φάσης του τέταρτου όρου των πόρων, και $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ και κ_4 είναι οι θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος των ίδιων φάσεων. Τα κλάσματα όγκου, f_1, f_2 και f_3 , θεωρήθηκαν με βάση τον Πίνακα 4.8, ενώ το f_4 λαμβάνεται από τον Πίνακα 4.9. Η Σχέση 4.8 λύνεται αριθμητικά για "κ" και τα αποτελέσματα του υπολογισμού παρουσιάστηκαν στο γράφημα με πράσινη συνεχή γραμμή με την ένδειξη "EMT (CoSi / Si₃N₄ / SiO₂ / Pores)", στο Σχήμα 4.28. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος προβλεπόταν να μειωθεί από 11.3 W/m·K σε περίπου 8.3 W/m·K κατά την ενσωμάτωση 10.0% Si₃N₄. Ωστόσο, είναι σαφές ότι η πειραματική θερμική αγωγιμότητα πλέγματος των σύνθετων υλικών είναι ακόμη χαμηλότερη από ότι η προβλεπόμενη από την "EMT (CoSi / Si₃N₄ / SiO₂ / Pores)" φθάνοντας τη τιμή των 3.2 W/m·K. Οι χαμηλότερες τιμές μπορεί να γίνουν κατανοητές με το σκεπτικό ότι η EMT θεωρεί φάσεις σε μακρο- και / ή μικρο-κλίμακα, και ως εκ τούτου, η επίδραση των νάνο (nanoeffect) δεν συμπεριλαμβάνεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί στους περιορισμούς της θεωρία EMT (βλέπε υποενότητα 4.1.2). Εδώ, η ηλεκτρονική μικροσκοπία έδειξε την ύπαρξη του νανο-Si₃N₄ καθώς και της νανο-SiO₂ που επίσης επηρεάζουν τις ιδιότητες. Τελικά, τόσο η επίδραση της Si₃N₄ όσο και του πορώδους (ισχυρότερη επίδραση) στο υλικό φαίνεται να παίζει σημαντικό ρόλο και να επηρεάζουν τις ιδιότητες.

Πίνακας 4.9: Κλάσμα Όγκου των πόρων των νανοςύνθετων $(1-x) \text{CoSi} / x \text{Si}_3\text{N}_4$ ($0 \leq x \leq 10\%$) στους 300K.

Σύσταση	x (%)	Πορώδες (vol%)
100.0 CoSi: 0.0 Si ₃ N ₄	0.0	5.0
97.5 CoSi: 1.0 Si ₃ N ₄	2.5	10.1
95.0 CoSi: 2.5 Si ₃ N ₄	5.0	10.2
92.5 CoSi: 5.0 Si ₃ N ₄	7.5	15.0
90.0 CoSi: 7.5 Si ₃ N ₄	10.0	20.9
85.0 CoSi: 10.0 Si ₃ N ₄	15.0	25.7



Σχήμα 4.28: Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από τη “ Θεωρία Ενεργού Μέσου ” των πυροσυσσωματωμένων $(1-x) \text{CoSi} / x \text{Si}_3\text{N}_4$ νανοςύνθετων δισκίων ως συνάρτηση της περιεκτικότητας Si_3N_4 .

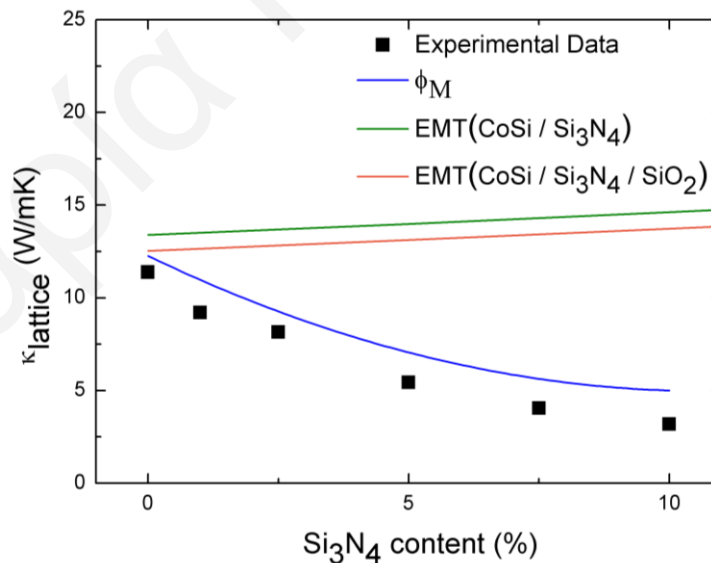
Ανάλυση Συσχέτιση Πορώδους – Θερμικής Αγωγιμότητας

Σύμφωνα με τον υπολογισμό από τη Σχέση 4.7, όπου μπορούμε να δούμε αν αφαιρώντας τη συνεισφορά του πορώδους επηρεάζεται ή όχι το υλικό και τελικά η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος, προέκυψαν τα αποτελέσματα για τις τιμές των θερμικών αγωγιμοτήτων σε θερμοκρασία δωματίου για το σύστημα νανοςύνθετων υλικών $(1-x) \text{CoSi} /$

$x \text{ Si}_3\text{N}_4$, όπου παρουσιάζεται στο γράφημα με μπλε συνεχή γραμμή, με την ένδειξη “ ϕ_M ”, στο Σχήμα 4.29. Οι πειραματικές τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος παριστάνονται με μαύρα τετράγωνα και οι προβλεπόμενες τιμές από την EMT με πράσινη και κόκκινη συνεχή γραμμή.

Έτσι, στο Σχήμα 4.29 παρουσιάζονται οι πειραματικές τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος (μαύρα τετράγωνα) στα νανοσύνθετα $(1-x) \text{ CoSi} / x \text{ Si}_3\text{N}_4$, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Si_3N_4 , οι οποίες είναι ελαφρά χαμηλότερες με την προβλεπόμενη από ϕ_M φθάνοντας την τιμή του 3.2 W/mK για $10.0\% \text{ Si}_3\text{N}_4$.

Ως εκ τούτου, στην περίπτωση του ϕ_M , η αρχική τιμή της θερμικής αγωγιμότητας ήταν 13.4 W/mK και μειώθηκε στα 5.0 W/mK για $10.0\% \text{ Si}_3\text{N}_4$. “EMT ($\text{CoSi} / \text{Si}_3\text{N}_4$)” (πράσινη συνεχής γραμμή) και “EMT ($\text{CoSi} / \text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2$)” (κόκκινη συνεχής γραμμή) προβλέπουν αυξήσεις των θερμικών αγωγιμοτήτων πλέγματος από 13.4 W/mK σε 14.6 W/mK και από 11.7 W/mK σε 12.8 W/mK , αντίστοιχα, για $10.0\% \text{ Si}_3\text{N}_4$. Σαφώς, στην πρόβλεψη ϕ_M παρουσιάστηκαν αρκετά χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με τις προβλεπόμενες από τις EMT. Έτσι, οι προβλέψεις EMT αποτυγχάνουν στον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητα πλέγματος απουσία πορώδους των νανοσύνθετων δομών.



Σχήμα 4.29: Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από τις προβλέψεις “ ϕ_M ”, “EMT ($\text{CoSi} / \text{Si}_3\text{N}_4$)” και “EMT ($\text{CoSi} / \text{Si}_3\text{N}_4 / \text{SiO}_2$)”, των πυροσυσσωματωμένων νανοσύνθετων δισκίων $\text{CoSi} / x \text{ Si}_3\text{N}_4$, ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Si_3N_4 .

4.3.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στόχος της εργασίας αυτής ήταν η παρασκευή νανοσύνθετων υλικών $\text{CoSi} / x \text{Si}_3\text{N}_4$ και η επίδραση του στη δομή και τη θερμική αγωγιμότητα. Έτσι, νανοσύνθετα υλικά CoSi έχουν συντεθεί επιτυχώς χρησιμοποιώντας CoSi ως μήτρα και νανο- Si_3N_4 μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης, μηχανική μίξη και πυροσυσσώματωση. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία επιβεβαίωσε την ύπαρξη του νανο- Si_3N_4 στα νανοσύνθετα, καθώς και την ύπαρξη του μικρο- Si_3N_4 λόγω συσσωμάτωσης αλλά και της νανο- / μικρο- SiO_2 λόγω χαμηλής οξειδωσης του υλικού κατά τη διάρκεια της κατεργασίας. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώθηκε σημαντικά από το Si_3N_4 , την SiO_2 και το ποσοστό του πορώδους. Η θερμική αγωγιμότητα επηρεάστηκε έντονα από το ποσοστό Si_3N_4 και βρέθηκε να μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης Si_3N_4 . Αυτό αποδόθηκε στον επιπρόσθετο μηχανισμό σκέδασης φωνονίων που εισάγεται μέσα από τις άλλες φάσεις. Η μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος μέσω του σχηματισμού των νανοσύνθετων υλικών συζητήθηκε μέσω της Effective Medium Theory.

Μελετήθηκαν τρεις διαφορετικές περιπτώσεις αυτού του μοντέλου για επίτευξη της μείωσης της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος, λαμβάνοντας υπόψη τους ακόλουθους συνδυασμούς: “ $(\text{CoSi}/\text{Si}_3\text{N}_4)$ ”, “ $(\text{CoSi}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2)$ ” και “ $(\text{CoSi}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Pores})$ ”. Τα πειραματικά δεδομένα βρέθηκαν να είναι πιο κοντά στα αποτελέσματα της “EMT $(\text{CoSi}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Pores})$ ”. Ωστόσο, οι πειραματικές τιμές ήταν ακόμη χαμηλότερες από εκείνες που προβλέφθηκαν και αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ύπαρξη των νανο-φάσεων εκτός από τις μικρο-φάσεις. Επιπλέον, έγινε συσχέτιση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος αφαιρώντας το πορώδες, με ακρωνύμα “ ϕ_M ”, “EMT $(\text{CoSi}/\text{Si}_3\text{N}_4)$ ” και “EMT $(\text{CoSi}/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2)$ ”, όπου οι προβέψεις EMT αποτυγχάνουν στον υπολογισμό της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος απουσία πορώδους των νανοσύνθετων δομών ενώ το μοντέλο ϕ_M παρουσίασε παραπλήσιες τιμές με τις πειραματικές τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος. Τέλος, μια ενδιαφέρουσα σύσταση δίνει τις καλύτερες ιδιότητες και τη μέγιστη τιμή ZT και είναι η $\text{CoSi} / 2.5\% \text{Si}_3\text{N}_4$ με ZT ίσο με 0.19 στους 633K.

4.4 Νανოსύνθετα υλικά βασισμένα στο σύστημα Mg_2Si / SiO_2

Στόχος της εργασίας αυτής είναι η παρασκευή νανოსύνθετων υλικών βασισμένα στο σύστημα Mg_2Si / SiO_2 και πως το νανο- SiO_2 επιδρά στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας μέσω της παρασκευής αυτών των νανοςύνθετων υλικών. Έτσι, σε αυτή την ενότητα, παρουσιάζεται η κατασκευή νανοςύνθετων Mg_2Si με πρόσμιξη Bi μέσω εισαγωγής μεταλλικών-οξειδίων νανοσωματιδίων στη Θ/Η μήτρα πυριτιούχου μαγνησίου. Το υλικό μήτρας, Mg_2Si με πρόσμιξη Bi, παρασκευάστηκε μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης και εισήχθησαν διαφορετικές συγκεντρώσεις του νανο-μεταλλικού-οξειδίου (νανο- SiO_2) με μηχανική μίξη. Τα υλικά πυροσυσσωμάτωθηκαν για το σχηματισμό των νανοςύνθετων και έπειτα μελετήθηκαν με έμφαση στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας όπου και δόθηκε μια συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων με τη Θεωρία Ενεργού Μέσου (EMT).

4.4.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Τα εμπορικά διαθέσιμα χημικά σε αυτή την εργασία που χρησιμοποιήθηκαν είναι: α) σκόνη μαγνησίου, β) σκόνη πυριτίου, γ) πολυκρυσταλλικά κομμάτια βισμούθιου και δ) νανοσκόνη SiO_2 (5-15 nm σωματίδια). Όλοι οι χειρισμοί διεξήχθησαν σε θάλαμο αδρανούς ατμόσφαιρας (Mbraun), υπό Ar.

Οι συνθήκες σύνθεσης και συσσωμάτωσης, τόσο για τη μηχανική άλεση όσο και για τη θερμική επεξεργασία, για τη μήτρα Mg_2Si με πρόσμιξη Bi, αναφέρθηκαν στην υποενότητα 2.2.1. Έπειτα, ακολουθήθηκε η σύνθεση των νανοςύνθετων υλικών $Mg_{2.12}Si_{0.975}Bi_{0.025} / x SiO_2$, μέσω πυροσυσσωμάτωσης, όπου και περιγράφηκε στην υποενότητα 2.2.2. Τα υλικά που προέκυψαν μελετήθηκαν ως προς τα δομικά χαρακτηριστικά τους μέσω της τεχνικής PXRD (υποενότητα 2.3.1). Τέλος, στα πυροσυσσωματωμένα δισκία εκτελέστηκαν μετρήσεις για τις Θ/Η ιδιότητές τους, σύμφωνα με ότι περιγράφηκε στην υποενότητα 2.3.2.

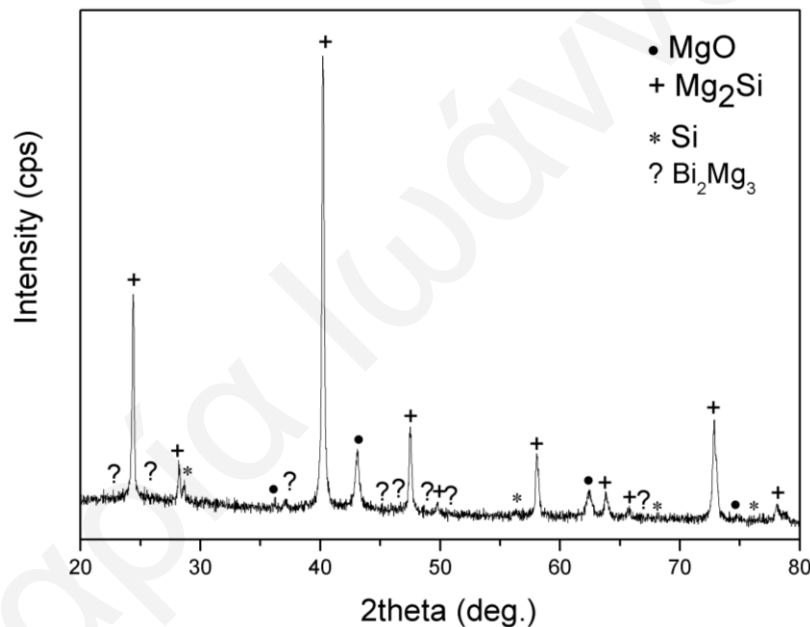
4.4.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο στόχος ήταν να αναπτυχθούν σύνθετα υλικά που αποτελούνται από (α) μήτρα [Mg_2Si με πρόσμιξη Bi] με δομικά χαρακτηριστικά της τάξης των μικρομέτρων και (β) διεσπαρμένη φάση [νανοσκόνη SiO_2] με δομικά χαρακτηριστικά της τάξης των νανομέτρων (5-15nm). Η σύνθεσή τους διεξήχθη σε τέσσερα στάδια, όπως έχει ήδη αναφερθεί στην υποενότητα 2.2.1.

Αρχικά παρασκευάστηκαν διαφορετικές μήτρες με περίσσεια Mg (2%, 4% και 6% έξτρα Mg) στο 2.5% Bi. Ως μήτρες χρησιμοποιήθηκαν οι εξής:

- x % περίσσεια Mg για SiO₂ (1.0 – 5.0%) και
- y % περίσσεια Mg για SiO₂ (> 5.0%),

εφόσον διαπιστώθηκε ότι η περίσσεια Mg ήταν καθοριστική για την επιτυχία της σύνθεσης των νανοσύνθετων. Σε άλλη περίπτωση (SiO₂ > 5.0%) υπήρχε εμφάνιση άλλων φάσεων (π.χ Bi₂Mg₃ και Si) όπως φαίνεται στο PXRD, βλ. Σχήμα 4.30. Καταλήξαμε ότι στα πειράματα που θα διεξαχθούν για τη παρασκευή των νανοσύνθετων υλικών Mg₂Si / SiO₂, θα χρησιμοποιηθεί η μήτρα με 6% έξτρα Mg στο 2.5% Bi, δηλαδή Mg_{2.12}Si_{0.975}Bi_{0.025}. Αξίζει να σημειωθεί ότι σε αυτά τα νανοσύνθετα το πορώδες παραμένει σταθερό.

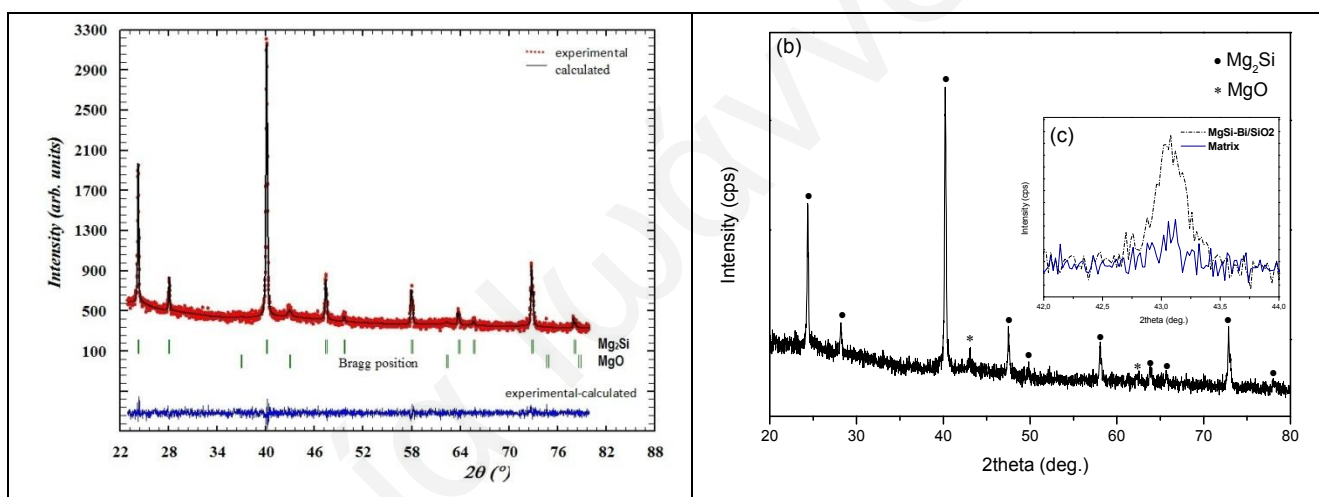


Σχήμα 4.30: Ακτινογράφημα νανοσύνθετου υλικού 94.0 Bi-doped Mg₂Si : 6.0 SiO₂.

Περίθλαση ακτίνων-X κόνεως (PXRD)

Σκόνες μαγνησίου, πυριτίου και βισμούθιου υπέστησαν μηχανική άλεση υπό ατμόσφαιρα αργού, προκειμένου να ληφθεί μια πολύ καλά αναμεμιγμένη και λεπτή σκόνη για χρήση ως αρχικό υλικό στις θερμικές κατεργασίες. Η μήτρα Mg₂Si με πρόσμιξη Bi, μετά τη θερμική κατεργασία και τη πυροσυσσωμάτωση, είχε το Mg₂Si ως τη κύρια φάση, ενώ παρατηρήθηκε επίσης μικρή ποσότητα MgO (Σχήμα 4.31b). Τα δεδομένα PXRD των νανοσυνθέτων Mg₂Si με πρόσμιξη Bi / SiO₂ προσαρμόστηκαν με τη χρήση του λογισμικού

FullProf Suite ToolBar, με βάση όσα αναφέρθηκαν στην υποενότητα 2.3.1. Στο Σχήμα 4.31a, παρουσιάζονται τόσο το προφίλ προσαρμογής (fitted profile) όσο και οι θέσεις των κορυφών Bragg για το Mg_2Si . Σύμφωνα με την ανάλυση από το FullProf Suite ToolBar των νανοσυνθέτων Mg_2Si με πρόσμιξη Bi / SiO_2 φαίνεται ότι το υλικό που λαμβάνεται αποτελείται από δύο φάσεις (Mg_2Si και MgO). Τα δεδομένα από την PXRD ανάλυση έδειξαν ότι το κλάσμα όγκου του MgO στα προϊόντα κυμαίνεται στο 5-9%, όπως μπορεί να δει κανείς στον Πίνακα 4.10. Είναι ενδιαφέρον ότι, όταν η SiO_2 εισάγεται στο υλικό, παρατηρείται αύξηση στο MgO . Στο Σχήμα 4.31c απεικονίζονται οι (200) κορυφές των φάσεων MgO , όπου είναι σαφές ότι η ποσότητα/ποσοστό αυξάνεται στη περίπτωση των νανοσυνθέτων Mg_2Si με πρόσμιξη Bi / SiO_2 .



Σχήμα 4.31: (a) Refined X-ray powder profile των νανοσύνθετων Mg_2Si με πρόσμιξη Bi / SiO_2 . Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει τα πειραματικά δεδομένα και η μαύρη γραμμή αντιπροσωπεύει το υπολογιζόμενο προφίλ της σκόνης. (b) Ακτινογραφήματα PXRD των πυροσυσσωματωμένων δισκίων της μήτρας Mg_2Si με πρόσμιξη Bi και (c) Απεικονίζονται οι κορυφές στις $39-41^\circ$ οι οποίες αντιστοιχούν στη μήτρα Mg_2Si με πρόσμιξη Bi και στα νανοσύνθετα Mg_2Si με πρόσμιξη Bi / SiO_2 , αντίστοιχα.

Πίνακας 4.10: Ποσοτική ανάλυση του Mg_2Si με πρόσμιξη Bi / SiO_2 ($0 \leq x \leq 0.05$) των κλασμάτων όγκου των φάσεων Mg_2Si και MgO .

Σύσταση	Mg_2Si (vol %)	MgO (vol %)
100.0 Bi-doped Mg_2Si : 0.0 SiO_2	95.3	4.7
98.5 Bi-doped Mg_2Si : 1.5 SiO_2	94.4	5.6
97.5 Bi-doped Mg_2Si : 2.5 SiO_2	93.8	6.2
95.0 Bi-doped Mg_2Si : 5.0 SiO_2	92.3	7.7
94.0 Bi-doped Mg_2Si : 6.0 SiO_2	91.7	8.3
92.5 Bi-doped Mg_2Si : 7.5 SiO_2	90.8	9.2

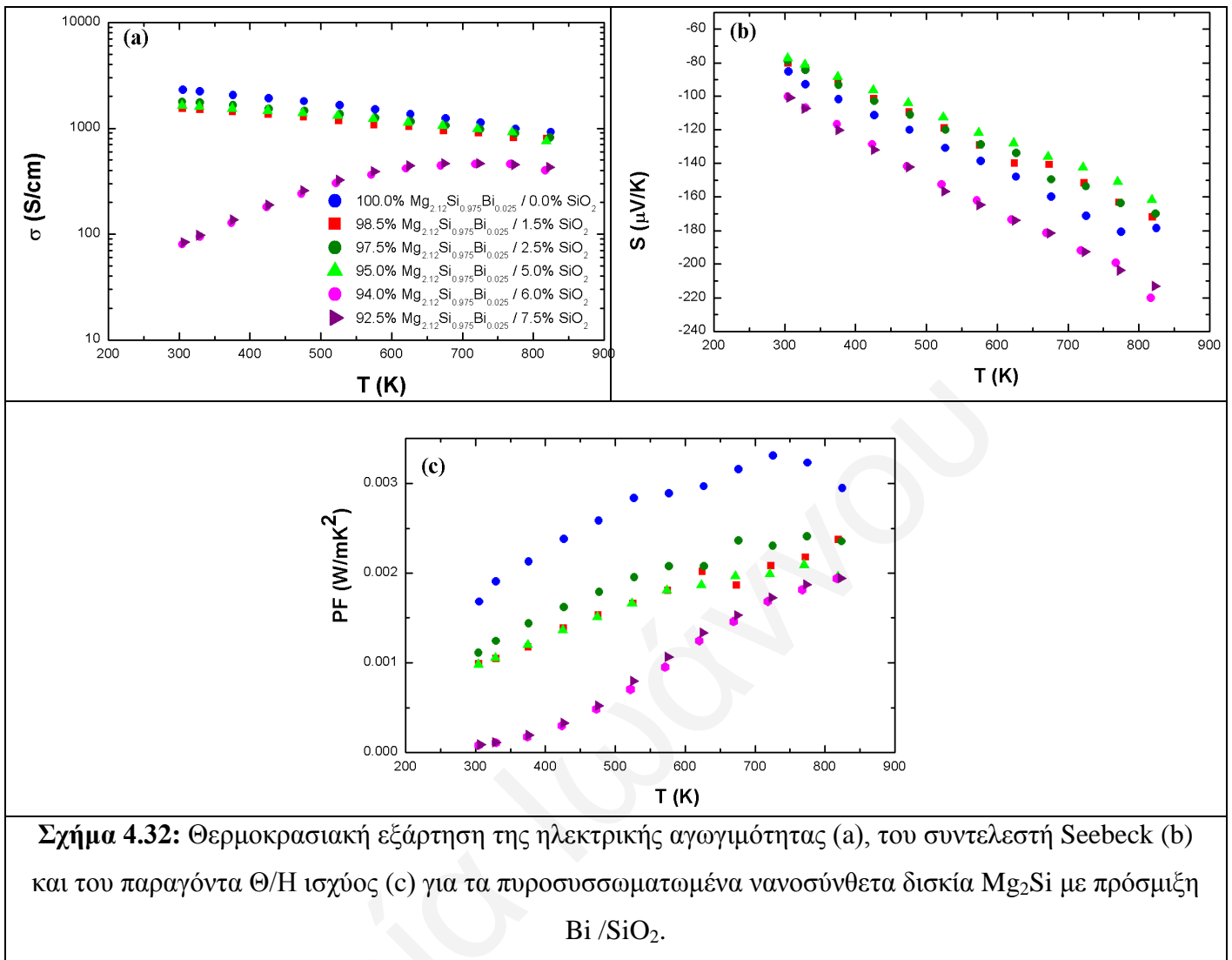
Θ/Η Ιδιότητες

Στα πυροσυσσωματωμένα δισκία των νανοςύνθετων Mg_2Si με πρόσμιξη Bi / SiO_2 μετρήθηκαν ο συντελεστής Seebeck, η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα καθώς και οι θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος στο θερμοκρασιακό εύρος των 300 - 825 K. Στον Πίνακα 4.11 παραθέτονται τα ανωτέρω αποτελέσματα της θερμοκρασία δωματίου στους 300 K για τα Mg_2Si με πρόσμιξη Bi / SiO_2 . Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στη θερμοκρασία δωματίου όλων των νανοςύνθετων Mg_2Si με πρόσμιξη Bi / SiO_2 είναι χαμηλότερη από την τιμή του υλικού της μήτρας (2306 S/cm) και μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης της SiO_2 , σε 1639 S/cm για 5.0% SiO_2 . Χαμηλότερες τιμές παρουσιάζονται στο 6.0% και 7.5 % SiO_2 (βλ. Πίνακα 4.11), οι οποίες δεν αντιπροσωπεύουν καθαρό υλικό, μιας και όπως προαναφέρθηκε υπάρχουν επιπλέον φάσεις σε αυτές τις περιεκτικότητες SiO_2 . Το πρόσημο του συντελεστή Seebeck για όλα τα νανοςύνθετα υλικά ήταν αρνητικό, υποδηλώνοντας ότι η αγωγιμότητα οφείλεται κυρίως σε ηλεκτρόνια. Ο συντελεστής Seebeck βρίσκεται μεταξύ -75 $\mu V/K$ έως -85 $\mu V/K$ με ελαφρά μείωση για συγκεντρώσεις 0.0 - 5.0% SiO_2 και για συγκεντρώσεις 6.0% και 7.5% SiO_2 έγινε -100 $\mu V/K$.

Πίνακας 4.11: Ηλεκτρική, θερμική και θερμική αγωγιμότητα πλέγματος των νανοσυνθέτων Mg_2Si με πρόσμιξη Bi / SiO_2 ($0 \leq x \leq 7.5\%$) στους 300 K.

Σύσταση	x (%)	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (S/cm)	Συντελεστής Seebeck ($\mu V/K$)	Θερμική Αγωγιμότητα ($W/m \cdot K$)	Θερμική Αγωγιμότητα Πλέγματος ($W/m \cdot K$)
100.0 Bi-doped Mg_2Si : 0.0 SiO_2	0.0	2306	-85.4	6.99	5.25
98.5 Bi-doped Mg_2Si : 1.5 SiO_2	1.5	1534	-80.2	6.46	5.30
97.5 Bi-doped Mg_2Si : 2.5 SiO_2	2.5	1778	-79.0	7.03	5.69
95.0 Bi-doped Mg_2Si : 5.0 SiO_2	5.0	1639	-77.3	7.37	6.13
94.0 Bi-doped Mg_2Si : 6.0 SiO_2	6.0	79	-100.1	4.99	4.93
92.5 Bi-doped Mg_2Si : 7.5 SiO_2	7.5	83	-100.8	5.54	5.47

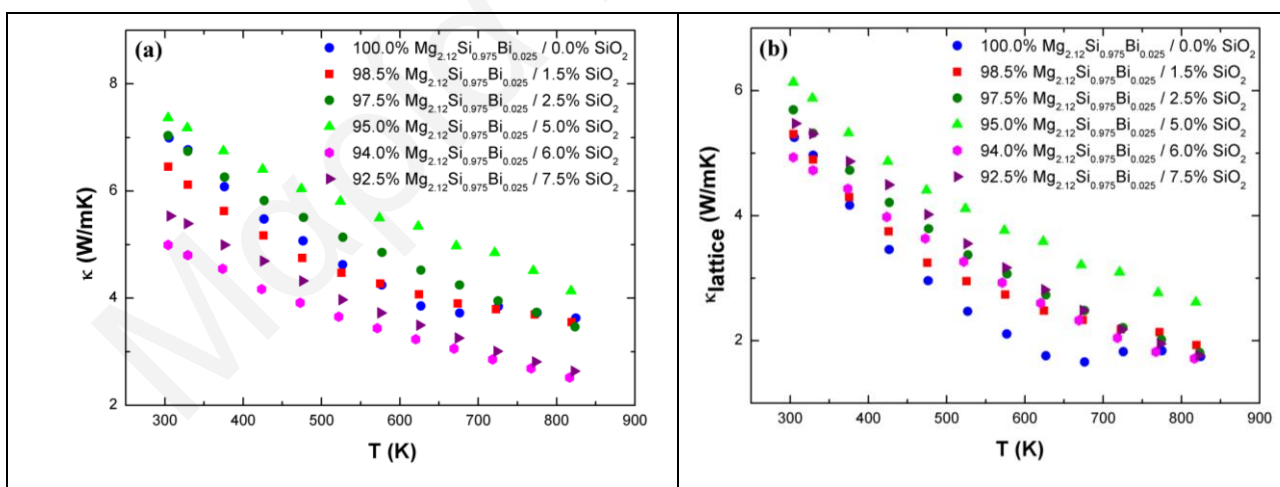
Στο Σχήμα 4.32 παρουσιάζεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση (α) της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, (β) του συντελεστή Seebeck και (γ) του υπολογιζόμενου παραγόντα Θ/H ισχύος (σS^2) για διαφορετικές συγκεντρώσεις SiO_2 . Η συμπεριφορά της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του συντελεστή Seebeck όταν προστίθεται SiO_2 , αντιστοιχεί σε εκείνη ενός ημιαγωγού με υψηλή συγκέντρωση φορέων, όπου ο συντελεστής Seebeck αυξάνεται (σε απόλυτες τιμές) και η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας. Οι τάσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας άλλαξαν, όταν συγκέντρωση 6.0% και 7.5% SiO_2 εισήχθη στο υλικό, δηλαδή αυξάνεται δραματικά με τη θερμοκρασία επειδή το υλικό διαχωρίζεται σε άλλες φάσεις [πιθανόν λόγω της παρουσίας των άλλων φάσεων στα νανοσύνθετα υλικά (παρατηρήθηκε από PXRD)]. Από τις τιμές του συντελεστή Seebeck στο Σχήμα 4.32b, μπορεί να φανεί καθαρά ότι ελήφθησαν αρνητικές τιμές για την κατασκευή αυτών των νανοσυνθέτων, σε όλη την κλίμακα θερμοκρασίας που διερευνάται, υποδεικνύοντας n-τύπο αγωγιμότητα. Οι απόλυτες τιμές των συντελεστών Seebeck βρέθηκαν να μειώνονται με τη συγκέντρωση SiO_2 . Ο παραγόντα Θ/H ισχύος όλων των υλικών παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.32c. Ο παραγόντα Θ/H ισχύος είναι χαμηλότερος, κυρίως λόγω της χαμηλότερης ηλεκτρικής αγωγιμότητας.



Σχήμα 4.32: Θερμοκρασιακή εξάρτηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (a), του συντελεστή Seebeck (b) και του παραγόντα Θ/H ισχύος (c) για τα πυροσυσσωματωμένα νανοσύνθετα δισκία Mg₂Si με πρόσμιξη Bi /SiO₂.

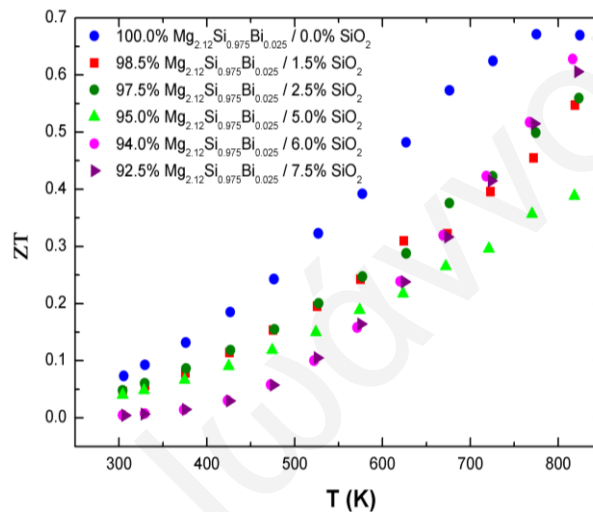
Στα Σχήματα 4.33 φαίνεται η θερμοκρασιακή εξάρτηση (a) της θερμικής αγωγιμότητας και (b) της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος για τα πυροσυσσωματωμένα νανοσύνθετα δισκία Mg₂Si με πρόσμιξη Bi /SiO₂, αντίστοιχα. Στο Σχήμα 4.33a παρουσιάζεται η θερμική αγωγιμότητα των νανοσύνθετων Mg₂Si με πρόσμιξη Bi / SiO₂ (0.0% ≤ x ≤ 7.5%) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Η θερμική αγωγιμότητα όλων των δειγμάτων παρουσιάζει ισχυρή εξάρτηση από τις τιμές x και μειώνεται μονότονα με αύξηση της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης της νανο-SiO₂ (Σχήμα 4.33a). Πιο συγκεκριμένα, οι θερμικές αγωγιμότητες σε θερμοκρασία δωματίου των νανοσύνθετων Mg₂Si με πρόσμιξη Bi / SiO₂ μειώνονται από 6.99 W/mK σε 4.99 W/mK όταν συμμετέχει 0.0% και 6.0% SiO₂, (δες Πίνακα 4.11). Συνοπτικά, (α) τα μικρο- (κόκκοι και διαφορετικές φάσεις), καθώς και (β) τα νανο- (νανοκρύσταλλοι) δομικά χαρακτηριστικά επηρεάζουν τη θερμική αγωγιμότητα οδηγώντας σε αυτές τις χαμηλές τιμές. Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την σχέση των

Wiedemann-Franz $\kappa_L = \kappa - \kappa_e$, όπου $\kappa_e = L\sigma T$, χρησιμοποιώντας τις μετρούμενες τιμές για τη θερμική (κ) και ηλεκτρική αγωγιμότητα (σ). Ο αριθμός Lorentz (L) υπολογίστηκε με βάση την Σχέση 3.9. Από την άλλη πλευρά, στο Σχήμα 4.33b παρουσιάζεται η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος των νανοσύνθετων Mg_2Si με πρόσμιξη Bi / SiO_2 ($0.0 \leq x \leq 7.5\%$) σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Οι θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος αυτών των δειγμάτων μειώνονται με αύξηση της θερμοκρασίας, όπως αναμενόταν. Είναι ενδιαφέρον ότι, οι θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος όλων των υλικών είναι υψηλότερες από αυτές που αντιστοιχούν στη μήτρα. Ωστόσο, όταν SiO_2 συμμετέχει στο υλικό είναι αναμενόμενη η μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος που είναι σε αντίθεση με τις παρατηρήσεις. Η μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος θα μπορούσε να αποδοθεί στην ενσωμάτωση της νανοφάσης SiO_2 στη μήτρα, ένα υλικό με χαμηλή θερμική αγωγιμότητα [225], που ενισχύει/βελτιώνει τη σκέδαση φωνονίων. Από την άλλη, με βάση τα ακτινογραφήματα PXRD που παρουσιάζονται παραπάνω, υπάρχει μια αύξηση της συγκέντρωσης MgO στα υλικά που συμμετέχουν με υψηλότερο επί τοις εκατό ποσοστό SiO_2 (Σχήμα 4.31c). Είναι γνωστό, ότι η θερμική αγωγιμότητα του MgO [226,227] είναι πολύ υψηλότερη από εκείνη του Mg_2Si όσο και της SiO_2 , και ως εκ τούτου, οι αυξήσεις στις θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος όλων των μελών της SiO_2 μπορεί να προκληθεί από τη συνεισφορά του MgO στο υλικό.



Σχήμα 4.33: Θερμοκρασιακή εξάρτηση (α) της θερμικής αγωγιμότητας και (β) της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος για τα πυροσυσσωματωμένα νανοσύνθετα δισκία Mg_2Si με πρόσμιξη Bi / SiO_2 .

Ο παράγοντας Θ/Η απόδοσης (ZT) υπολογίστηκε με βάση τις μετρήσεις της θερμικής αγωγιμότητας, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του συντελεστή Seebeck και παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.34. Το υλικό της μήτρας παρουσιάζει ZT=0.67 στους 775 K, ενώ όλα τα μέλη των νανοσύνθετων υλικών παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές λόγω των μειωμένων συντελεστών ισχύος και των αυξημένων θερμικών αγωγιμοτήτων. Η μέγιστη τιμή ZT στα νανοσύνθετά μας είναι υψηλότερη σε σύγκριση με άλλες αναφορές [96-97,125-126], στις οποίες χρησιμοποιήθηκαν μεταλλικά οξείδια όπως TiO₂, ZrO₂, CuO, Al₂O₃, Bi₂O₃, Sb₂O₃, Ag₂O.



Σχήμα 4.34: Θερμοκρασιακή εξάρτηση του παράγοντα Θ/Η απόδοσης (ZT) για τα πυροσυσσωματωμένα νανοσύνθετα δισκία Mg₂Si με πρόσμιξη Bi /SiO₂.

Ανάλυση Θερμικής Αγωγιμότητας

Για καλύτερη κατανόηση της συμπεριφοράς της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος, εφαρμόστηκε η Θεωρία Ενεργού Μέσου (EMT). Έτσι, στην πρώτη περίπτωση (Mg₂Si / SiO₂), ισχύει η Σχέση 4.5, όπου f_1 και f_2 είναι τα κλάσματα της φάσης της μήτρας Bi-doped Mg₂Si και η δεύτερη φάση της νανο-SiO₂, αντίστοιχα, και κ_1 και κ_2 είναι οι θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος των ίδιων φάσεων. Κατά την εφαρμογή της EMT, το πορώδες των δισκίων παραμένει σταθερό για όλα τα δείγματα, με βάση τα πειράματα που διεξήχθησαν. Λαμβάνοντας υπόψη τα γνωστά κλάσματα όγκου, τη θερμική αγωγιμότητα της μήτρας ($\kappa_1=5.24$ W/m·K Bi-doped Mg₂Si) καθώς και τη θερμική αγωγιμότητα της SiO₂ ($\kappa_2=1.39$ W/m·K [225]), η Σχέση 4.5 λύνεται αριθμητικά για "κ". Το κλάσμα f_2 του SiO₂ κυμαινόταν σε 0.0 – 0.05 (βλ. Πίνακα 4.12), ενώ το κλάσμα της μήτρας Bi-doped Mg₂Si υπολογίστηκε

ακολουθώντας τη σχέση $f_1 + f_2 = 1$. Αξίζει να σημειωθεί ότι θεωρήσαμε ότι η μήτρα Bi-doped Mg_2Si δεν περιέχει κανένα ποσοστό πορώδους και πιο συγκεκριμένα στον υπολογισμό του κ_1 θέτουμε ότι το 100.0% είναι η μήτρα.

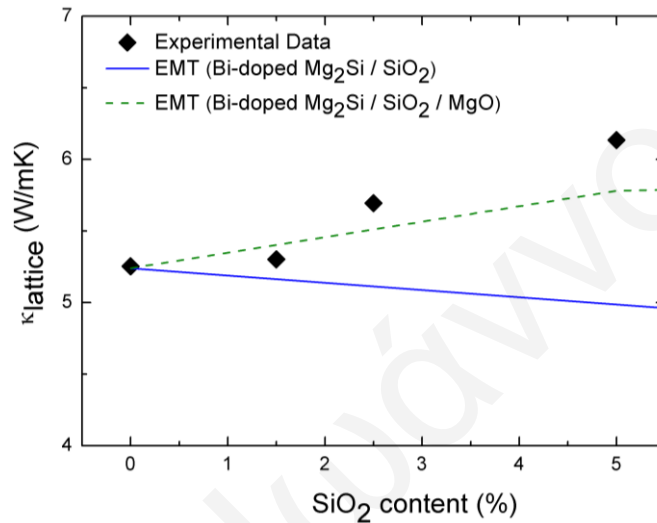
Πίνακας 4.12: Κλάσματα όγκου και τιμές της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος που χρησιμοποιήθηκαν για την EMT ανάλυση.

EMT	f_1	f_2	f_3	κ_1	κ_2	κ_3
Mg_2Si/SiO_2	$1-f_2$	0-0.05	-	5.24	1.38	-
$Mg_2Si/SiO_2/Pores$	$1-f_2-f_3$	0-0.05	Από Γραμμική Σχέση $f_3=f(f_2)$	5.24	1.38	30.00

Στο Σχήμα 4.35, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου των νανοσύνθετων Bi-doped Mg_2Si / SiO_2 και τα αποτελέσματα της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος που προέκυψαν από υπολογισμό που βασίστηκε στην EMT με την ένδειξη "EMT (Bi-doped Mg_2Si / SiO_2)", [συνεχής γραμμή]. Σύμφωνα με τους υπολογισμούς η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος είχε προβλεφθεί να μειωθεί από 5.24 W/m·K έως περίπου 4.98 W/m·K κατά την ενσωμάτωση 5.0% SiO_2 , βλέπε συνεχή γραμμή. Να σημειώσουμε ότι η διαφορά αυτή είναι μικρή και εμπίπτει στα όρια του σφάλματος. Ωστόσο, είναι σαφές ότι η πειραματική θερμική αγωγιμότητα πλέγματος των σύνθετων υλικών είναι υψηλότερη από την προβλεπόμενη από την EMT, φθάνοντας την τιμή των 6.13 W/m·K. Αξίζει να σημειωθεί ότι καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα σε SiO_2 φαίνεται ότι η τάση ταιριάζει με την επάνω καμπύλη του Σχήματος 4.35. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί με τη συμμετοχή του MgO.

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα ακτινογραφήματα PXRD που παρουσιάστηκαν ανωτέρω έδειξαν αύξηση του ποσοστού του MgO στα υλικά με υψηλότερο επί τοις εκατό ποσοστό SiO_2 . Επιπλέον, το MgO έχει σημαντικά υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα (30 W/m·K), και ως εκ τούτου, η EMT αναμένεται να προβλέψει υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα πλέγματος για τα σύνθετα υλικά. Έτσι, σε αυτή την περίπτωση ($Mg_2Si / SiO_2 / MgO$), ισχύει η Σχέση 4.6, όπου τα f_1 και f_2 είναι τα κλάσματα των φάσεων που φαίνονται στον Πίνακα 4.12 και το f_3 είναι το κλάσμα της φάσης του MgO, και κ_1 , κ_2 και κ_3 είναι οι

θερμικές αγωγιμότητες πλέγματος των ίδιων φάσεων. Να σημειώσουμε ότι το κλάσμα της φάσης του MgO (f_3) υπολογίστηκε με ανάλυση των PXRD. Στη συνέχεια, η Σχέση 4.6 λύνεται αριθμητικά για "κ" και τα αποτελέσματα αυτών των υπολογισμών παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.35 με την ένδειξη "EMT (Bi-doped Mg₂Si / SiO₂ / MgO)". Οι προβλεπόμενες τιμές του εν λόγω συνδυασμού φαίνεται να περιγράφουν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Επομένως η ύπαρξη MgO στο υλικό είναι καθοριστική για τη μεταβολή της θερμικής αγωγιμότητας.



Σχήμα 4.35: Θερμική αγωγιμότητα πλέγματος σε θερμοκρασία δωματίου από τη «Θεωρία Ενεργού Μέσου (EMT)» των πυροσυσσωματωμένων νανოსύνθετων δισκίων Mg₂Si με πρόσμιξη Bi /SiO₂ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε SiO₂.

4.4.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η εργασία αυτή αφορά την ανάπτυξη νανოსύνθετων Mg₂Si με πρόσμιξη Bi /SiO₂. Τα νανοςύνθετα Mg₂Si με πρόσμιξη Bi /SiO₂ παρασκευάζονται από σύνθεση στερεάς κατάστασης και πυροσυσσωμάτωση. Τα προϊόντα αποτελούνται από διάφορες φάσεις, δηλαδή φάσεις Mg₂Si και MgO για $x \leq 5\%$ και φάσεις Mg₂Si, MgO, Bi₂Mg₃ και Si για $x \geq 5\%$, όπως συμπεραίνεται από μελέτες PXRD. Η μείωση της θερμικής αγωγιμότητας μέσω του σχηματισμού νανοςύνθετων υλικών συζητήθηκε με την Θεωρία Ενεργού Μέσου και βασίστηκε σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις θεωρώντας τις συνεισφορές Mg₂Si / SiO₂ και Mg₂Si / SiO₂ / MgO. Έτσι, η θερμική αγωγιμότητα επηρεάζεται κυρίως και από τη συνεισφορά της φάσης MgO στα δισκία. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί καλά με βάση το μοντέλο της Θεωρίας Ενεργού Μέσου μεταξύ των Mg₂Si - SiO₂ και/ή Mg₂Si - MgO.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Θ/Η ΥΛΙΚΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΤΟ Mg_2Si

Στόχος μας ήταν να γίνουν μελέτες τόσο για τα δομικά χαρακτηριστικά των υλικών Mg_2Si με προσμίξεις και των νανοσύνθετων υλικών του, όσο και για τις Θ/Η ιδιότητες τους, προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες επεξεργασίας τους, να διερευνηθούν οι δυνατότητες αυτού του συστήματος για τις υψηλής θερμοκρασίας Θ/Η εφαρμογές, καθώς και να γίνει καλύτερη κατανόηση των μηχανισμών που εμπλέκονται.

Για το σύστημα Mg_2Si , η διδακτορική διατριβή περιλαμβάνει: (1) την παρασκευή νανοκρυσταλλικού Mg_2Si μέσω της διαδικασίας, παρατεταμένης υγρής μηχανικής άλεσης, (2) τη σύνθεση σωματιδίων Mg_2Si σε καθαρή μορφή, μέσω μικρής διάρκειας μηχανική άλεση των στοιχείων Mg και Si, και έπειτα θερμική κατεργασία προκειμένου να συντεθεί πυριτιούχο μαγνήσιο (Mg_2Si) μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης και την παρασκευή υλικών Mg_2Si με πρόσμιξη Sb και Bi, μέσω μικρής διάρκειας μηχανική άλεση και αντίδρασης στερεάς κατάστασης, και τέλος (3) τη κατασκευή νανοσύνθετων υλικών, βασισμένα στο Mg_2Si με πρόσμιξη Bi μέσω εισαγωγής μεταλλικών-οξειδίων νανοσωματιδίων (εγκλείσματα νανο-SiO₂) στη Θ/Η μήτρα Mg_2Si .

Η κατασκευή του Mg_2Si υπό τη μορφή νανο-σκονών και νανο-σύνθετων υλικών είναι μεγάλης σημασίας στον τομέα των Θ/Η υλικών, δεδομένου ότι το σύστημα παρουσιάζει πολύ ελπιδοφόρες ιδιότητες. Σε πρώτη φάση, κατασκευάστηκε νανοκρυσταλλικό Mg_2Si μέσω της διαδικασίας, παρατεταμένης υγρής μηχανικής άλεσης, χρησιμοποιώντας n-εξάνιο ως μέσο ελέγχου αυτής της διαδικασίας. Η μηχανική άλεση είναι μια μέθοδος χαμηλού κόστους που παρέχει τη δυνατότητα μαζικής παραγωγής νανοσωματιδίων διάφορων χημικών ενώσεων σε μικρό χρονικό διάστημα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μας, η διαδικασία της υγρής μηχανικής άλεσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την in-situ παραγωγή του νανοσύνθετου υλικού που αποτελείται από νανοκρυσταλλικό Mg_2Si ως μία μείζων/κύρια φάση καθώς και νανο-MgO ως μια δεύτερη μικρότερης σημασίας φάση. Παράμετροι μηχανικής άλεσης, με έμφαση στο χρόνο άλεσης και στο μέγεθος των μπαλών, μελετήθηκαν προκειμένου να κατανοήσουμε τη διαδικασία και να διερευνήσουμε την επίδρασή της στα δομικά χαρακτηριστικά του υλικού. Η εξέλιξη του μεγέθους των κρυσταλλιτών (νανο-

χαρακτηριστικά του υλικού) κατά τη διάρκεια της μηχανικής άλεσης έδειξαν συσσωμάτωση των κρυσταλλιτών και σχηματισμό σωματιδίων με ελάχιστο μέσο μέγεθος $\sim 1.6 \mu\text{m}$, ενώ το μέσο μέγεθος των κρυσταλλιτών είναι $\sim 10 \text{ nm}$. Μελετήθηκαν επίσης οι κατανομές μεγέθους των κρυσταλλιτών με βάση την ανάλυση των σκοτεινών εικόνων πεδίου. Η επίδραση του μεγέθους των σφαιρών (μεγαλύτερες και μικρότερες) κατά τη διάρκεια της μηχανικής άλεσης ήταν σαφής και οδήγησε σε εμφάνιση δύο κορυφών κατανομής (bi-modal) και σε μία κορυφή κατανομής (uni/single-modal) όταν χρησιμοποιήθηκαν μεγάλες και μικρές μπάλες, αντίστοιχα. Φάσματα ανακλαστικότητας IR χρησιμοποιήθηκαν για την εξέταση των νανοχαρακτηριστικών στη δομή και παρουσίασαν blueshifting και διεύρυνση των τρόπων (modes) με το χρόνο άλεσης όπου είναι επίσης σε συμφωνία με την μείωση του μεγέθους των κόκκων και του σχήματος των σωματιδίων.

Στη συνέχεια, προτάθηκε μια συνδυασμένη διαδικασία για τη σύνθεση Mg_2Si σε καθαρή μορφή και / ή με προσμίξεις. Αυτή η συνθετική πορεία αποτελείται από δύο βήματα: τη μικρής διάρκειας μηχανική άλεση των στοιχείων Mg και Si, με στόχο τη καλή ανάμιξη και τη δημιουργία πολύ λεπτόκοκκων σκονών, που χρησιμοποιήθηκαν ως αρχικά υλικά και στα οποία ακολουθήθηκε θερμική κατεργασία προκειμένου να συντεθεί πυριτιούχο μαγνήσιο (Mg_2Si) μέσω της αντίδρασης στερεάς κατάστασης. Καθαρό Mg_2Si σχηματίστηκε μετά από σύντομη μηχανική άλεση και θέρμανση σε χαμηλές θερμοκρασίες των $280 \text{ }^\circ\text{C}$, όμως η σύνθεση στους $400 \text{ }^\circ\text{C}$ μελετήθηκε περαιτέρω ως η βέλτιστη διαδικασία βάση τόσο της ελάχιστης θερμοκρασίας όσο και του ελάχιστου χρόνου σύνθεσης. Πραγματοποιήθηκε DSC ανάλυση για μελέτη της κινητικής της αντίδρασης, όπου προσδιορίστηκε η ενέργεια ενεργοποίησης της αντίδρασης χρησιμοποιώντας τις μεθόδους Ozawa-Flynn-Wall και Friedman, η οποία βρέθηκε να είναι 98.3 kJ/mol και είναι σε καλή συμφωνία με διάφορες ενέργειες ενεργοποίησης που αναφέρθηκαν, όπου υπάρχει μια ξεκάθαρη σύνδεση μεταξύ της ενέργειας ενεργοποίησης και της μεθόδου παρασκευής. Οι Θ/Η ιδιότητες υποδήλωσαν ημιαγώγιμη συμπεριφορά και οι τιμές της θερμικής αγωγιμότητας των πυροσυσσωματωμένων δισκίων υψηλής πυκνότητας ήταν σε συμφωνία με αυτές που παρουσιάστηκαν στη βιβλιογραφία, με υψηλότερο επίπεδο προσμίξεων.

Για την παρασκευή υλικών Mg_2Si με βελτιωμένες Θ/Η ιδιότητες και υψηλές τιμές ZT, χρησιμοποιήθηκαν προσμίξεις Sb και Bi ως δότες που προκαλούν αύξηση του συντελεστή Θ/Η ισχύος. Παρασκευάστηκαν ενώσεις Mg_2Si με πρόσμιξη Sb ($\text{Mg}_2\text{Si}_{1-y}\text{Sb}_y$, $0 \leq y \leq 0.04$) και Bi ($\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Bi}_x$, $0 \leq x \leq 0.035$) και επιτεύχθηκε μέγιστο ZT ίσο με 0.46 στους 810 K για το

$Mg_2Si_{0.985}Sb_{0.015}$ που παρασκευάστηκε με περίσσεια 2%Mg και 0.68 στους 810 K για το $Mg_2Si_{0.97}Bi_{0.03}$. Επίσης, στα πλαίσια της διαδικασίας βελτιστοποίησης μελετήθηκε και η επίδραση περίσσειας Mg στα συστήματα αυτά, για να αντισταθμιστεί η απώλεια εξάτμισης του Mg και ως εκ τούτου να αυξηθεί η αποδοτικότητα των υλικών αυτών, με στόχο την περαιτέρω βελτίωση των Θ/H τους ιδιοτήτων.

Πιο συγκεκριμένα η συγκέντρωση ελευθέρων φορέων, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, ο συντελεστής Seebeck και η θερμική αγωγιμότητα επηρεάστηκαν σε μεγάλο βαθμό από την ενσωμάτωση Sb και την περιεκτικότητα Bi που δρα ως δότης στο υλικό. Ως εκ τούτου, οι απόλυτες τιμές του συντελεστή Seebeck μειώθηκαν με αύξηση της περιεκτικότητας σε Sb και Bi, ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξήθηκε λόγω της υψηλότερης συγκέντρωσης φορέων. Η θερμική αγωγιμότητα πλέγματος μειώθηκε με αύξηση του ποσοστού του Sb ή Bi, λόγω της σκέδασης πλέγματος των φωνονίων. Και στα δύο συστήματα, αυτό το χαρακτηριστικό αποδίδεται στη διακύμανση μάζας που εισήχθη από την αντικατάσταση Si/Sb ή Si/Bi, καθώς και στη μείωση του μεγέθους των κόκκων. Αξίζει να σημειωθεί, επίσης, ότι και στα δύο συστήματα, τα υλικά που παρασκευάστηκαν με περίσσεια Mg, και εισήχθησαν προσμίξεις με χαμηλότερη περιεκτικότητα Sb ή Bi, παρουσίασαν παρόμοιες τιμές ZT λόγω της παρόμοιας συγκέντρωσης φορέων, γεγονός που υποδηλώνει ότι η περίσσεια Mg αντισταθμίζει πράγματι τη χαμηλότερη συγκέντρωση Sb ή Bi στο πλέγμα.

Τέλος, μελετήθηκαν για πρώτη φορά νανოსύνθετα υλικά, βασισμένα στο Mg_2Si με πρόσμιξη Bi, μέσω εισαγωγής μεταλλικών-οξειδίων νανοσωματιδίων (εγκλείσματα νανο- SiO_2). Το Mg_2Si / Bi επιλέχθηκε ως το υλικό με το υψηλότερο ZT στο σύστημα. Στη συνέχεια εντοπίστηκε η ανάγκη για περίσσεια Mg εφόσον ήταν απαραίτητο για τη δημιουργία του τυπικού υλικού χωρίς να υπάρχουν άλλες φάσεις (π.χ. Bi_2Mg_3) [τα προϊόντα αποτελούνταν από φάσεις Mg_2Si , MgO για $SiO_2 \leq 5\%$ και φάσεις Mg_2Si , MgO και Bi_2Mg_3 για $SiO_2 \geq 5\%$].

Με έμφαση στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας μέσω του σχηματισμού νανოსύνθετων υλικών πραγματοποιήθηκε μια συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων με την Θεωρία Ενεργού Μέσου (EMT), η οποία βασίστηκε σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις θεωρώντας τις συνεισφορές Mg_2Si / SiO_2 και $Mg_2Si / SiO_2 / MgO$. Συμπερασματικά, η θερμική αγωγιμότητα επηρεάστηκε κυρίως από τη συνεισφορά της φάσης MgO στα δισκία. Αυτό εξηγείται καλά με βάση το μοντέλο της Θεωρίας Ενεργού Μέσου μεταξύ των $Mg_2Si - SiO_2$ και/ή $Mg_2Si - MgO$. Μελλοντικά θα μπορούσε να γίνει επιπλέον

δουλειά στην περιοχή $0 \leq x \leq 5\%$ με σκοπό τη βελτιστοποίηση των συνθηκών επεξεργασίας και να κατανοηθούν καλύτερα οι τροποποιήσεις που προέκυψαν.

Μαρία Ιωάννου

5.2 Θ/Η ΥΛΙΚΑ ΒΑΣΙΣΜΕΝΑ ΣΤΟ CoSi

Στόχος μας ήταν η ανάπτυξη νανοσύνθετων υλικών CoSi με βελτιωμένες Θ/Η ιδιότητες. Μελετήθηκαν οι συνθήκες παρασκευής για τη μήτρα CoSi μέσω σύνθεσης στερεάς κατάστασης για διαφορετικές θερμοκρασίες και χρονικές διάρκειες και στη συνέχεια εξετάστηκαν οι Θ/Η ιδιότητες (συντελεστής Seebeck, ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα) της μήτρας CoSi, για τις διαφορετικές συνθήκες τόσο κατά τη διάρκεια της ψυχρής συσσωμάτωσης όσο και κατά την πυροσυσσωμάτωση, στο θερμοκρασιακό εύρος 300-1000 K.

Το CoSi παράχθηκε επιτυχώς μέσω αντίδρασης στερεάς κατάστασης και δισκία υψηλής ποιότητας αναπτύχθηκαν από πυροσυσσωμάτωση. Στο υλικό αυτό, οι Θ/Η ιδιότητες βρέθηκαν να είναι σε συμφωνία με τις τυπικές τάσεις CoSi που αναφέρθηκαν από άλλες μελέτες.

Η παρασκευή νανοσύνθετων υλικών CoSi, πραγματοποιήθηκε με διαφορετικά είδη και συγκεντρώσεις νανο-σκονών, ως διεσπαρμένη φάση, με στόχο να αναπτυχθούν ενώσεις με χαμηλότερες τιμές θερμικής αγωγιμότητας και με βελτιωμένες τιμές ZT. Μελετήθηκαν τα SiO₂, Al₂O₃ και Si₃N₄, ως διεσπαρμένη φάση. Και τα τρία συστήματα νανοσύνθετων υλικών CoSi παρουσίασαν κοινά χαρακτηριστικά, δηλαδή μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος και ίδιο συντελεστή Seebeck. Επίσης, μέσω των δομικών και μορφολογικών μελετών επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη πορώδους και οξειδίου. Επιτεύχθηκε αύξηση στις τιμές ZT σε σχέση με τη μήτρα CoSi, αλλά δεν ήταν υψηλές όπως αναμενόταν, λόγω μείωσης της ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Το υψηλότερο ZT παρουσιάστηκε στο CoSi / 2.5% SiO₂ ίσο με 0.19 στους 670K.

Η μείωση της θερμικής αγωγιμότητας πλέγματος μέσω του σχηματισμού νανοσύνθετων υλικών συζητήθηκε μέσω της θεωρίας ενεργού μέσου, βασιζόμενη σε δύο διαφορετικές περιπτώσεις θεωρώντας συνεισφορές τόσο των νανοσκονών όσο και του πορώδους. Όλα τα πειραματικά δεδομένα ήταν πιο κοντά στα μοντέλα που περιλάμβαναν το πορώδες, αν και εξακολουθούσαν να είναι χαμηλότερα από αυτά που προβλέφθηκαν. Αυτή η διαφορά αποδόθηκε στο γεγονός ότι η EMT αφορά σύνθετα υλικά με συστατικά φάσεων σε μακρο- ή μικρο-κλίμακα και δεν περιλαμβάνει την επίδραση των νανοφάσεων.

Αξίζει να σημειωθεί ότι μελετήθηκε μοντέλο, με ακρωνύμιο “φ_M”, για συσχέτιση του πορώδους με τη θερμική αγωγιμότητα πλέγματος, μέσω του οποίου μελετήσαμε αν αφαιρώντας τη συνεισφορά του πορώδους μπορούν τα δεδομένα να προσεγγιστούν καλύτερα με EMT. Στην πρόβλεψη φ_M παρουσιάστηκαν αρκετά χαμηλότερες τιμές σε σύγκριση με τις

προβλεπόμενες από τις EMT και έτσι καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το φαινόμενο προέρχεται από τις νανο-σκόρες.

Μελλοντικά, θα μπορούσε να γίνει περισσότερη δουλειά για βελτιστοποίηση των συνθηκών κατεργασίας, για βελτίωση της νανο-επίδρασης στη θερμική αγωγιμότητα πλέγματος μέσω βελτίωσης της διασποράς και της μεγιστοποίησης του παράγοντα Θ/Η απόδοσης του CoSi. Πιο συγκεκριμένα, η μείωση της θερμικής αγωγιμότητας φαίνεται να στοιχίζει στην ηλεκτρική αγωγιμότητα, η οποία μειώνεται, έτσι η βελτίωση των συνθηκών κατά την πυροσυσσώματωση θα μπορούσε να είναι μία λύση, μέσω της οποίας θα περιοριστεί το πορώδες. Επίσης, η επιλογή άλλων νανο-σκονών, με χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα, και κατά προτίμηση μη νανο-οξειδία, θα μπορούσε να είναι μία δεύτερη λύση. Τέλος, μία άλλη προσέγγιση είναι η κατακρήμνιση, η οποία θα μπορούσε να δοκιμαστεί ως πιο αποτελεσματική, όμως υπάρχουν τεχνικές δυσκολίες, λόγω του ότι απαιτείται άλλου είδους εξοπλισμός, όπου στην παρούσα διδακτορική διατριβή δεν ήταν διαθέσιμος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, (1995).
2. Dresselhaus Mildred S. et al., Adv. Mater., 19, 1043-1053, (2007).
3. Richardda Dalven, Infrared Physic, Vol. 9, 141-184, (1969).
4. Sales B. C., Mandrus D., R. K. Williams, Science 272, 1325, (1996).
5. Ctrirad Uher, Semiconductors and Semimetals, Vol. 69, 139-253, (2001).
6. Ohta H., Materials Today, 10, 10, (2007).
7. Xiang P. H. et al., J. All. Comp., 454, 364-369, (2008).
8. I. Terasaki et al., Jpn. J. Appl. Phys. 40, L65, (2001).
9. Zaitsev V. K., Fedorov M. I., Gurieva E. A., Eremin I. S., Konstantinov P. P., Samunin A. Yu. And Vedernikov M. V., Physical Review B 74, 045207, (2006).
10. Tani J. and Kido H., Physica B 364, 218-224, (2005).
11. Q. Zhang, X.B. Zhao, H. Yin, and T.J. Zhu, J. Alloys Compd. 9, 464, (2008).
12. M. Akasaka, T. Iida, T. Nemoto, J. Soga, J. Sato, K. Makino, M. Fukano, and Y. Takanashi, J. Cryst. Growth 304, 196, (2007).
13. M. Riffel and J. Schilz, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol.32, 1951-1956, (1995).
14. Hicks L. and Dresselhaus M., Phys. Rev. B, 47, 16631, (1993).
15. Venkatasubramanian R. et al., Nature 413, 597-602, (2001).
16. T. C. Harman et al., Science 297, 2229, (2002).
17. Martin J. et al., Applied Physics Letters, 90, 22, 22112, (2007).
18. Poudel B., Hao Q. et al., Science, 320, 634, (2008).
19. Zakeri et al., J. Mater. Sci., 43,1638-1643, (2008).
20. Zhao L. D., Zhang B. P., Li J. F., Zhou M., Liu W. S., Liu J., J. All. Comp., 455, 259-264, (2008).
21. Sabah K. Bux et al., Journal of Materials Chemistry, 21, 12259, (2011).
22. D.M. Rowe, Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, CRC Press, (2006).
23. A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen, Energy & Environmental Science 2, 466, (2009).
24. J.P. Heremans, V. Jovovic, E.S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G.J. Snyder, Science 321, 554-557, (2008).
25. S. Sumithra, N.J. Takas, D.K. Misra, W.M. Nolting, P.F.P. Poudeu, K.L. Stokes, Advanced Energy Materials 1, 1141-1147, (2011).
26. Medlin DL, Snyder GJ. Curr Opin Colloid Interface Sci;14, 226-235, (2009),
27. He J, Kanatzidis MG, Dravid VP. Mater Today16, 166, (2013).
28. Vashaee D, Shakouri A. Phys Rev Lett 92, 106103, (2004).
29. Heremans JP, Thrush CM, Morelli DT. Phys Rev B 70, 115334, (2004).
30. Heremans JP, Thrush CM, Morelli DT. J Appl Phys 98, 063703, (2005).
31. Faleev SV, Le´onard F. Phys Rev B 77, 214304, (2008).
32. F. Pulizzi, Nat. Nanotechnol. 7 (10), 622, (2012).
33. G. Chen and T. Zeng, Microscale Thermophysical Engineering 5, 71, (2001).
34. G. Chen, Semicond. Semimetals 71, 203, (2001).
35. B. Moyzhes and V. Nemchinsky, Appl. Phys. Lett. 73, 1895, (1998).
36. G. D. Mahan and L.M.Woods, Phys. Rev. Lett. 80, 4016, (1998).
37. J.G. Kim et al., in Proceedings of the Material Research Society Spring Meeting, (Material Research Society, San Francisco, 2002), Abstract No. Z9.2, 391, (2002).

38. R. J. Radtke, H. Ehrenreich, and C. H. Grein, *J. Appl. Phys.* 86, 3195, (1999).
39. G. D. Mahan and C. B. Vining, *J. Appl. Phys.* 86, 6852, (1999).
40. A. Shakouri, C. Labounty, P. Abraham, J. Piprek, and J. E. Bowers, in *Materials Research Society Proceedings Vol. 545* (Mater. Research Soc., Pittsburgh, 1999), 449–458, (1999).
41. D. Vashaee and A. Shakouri, *J. Appl. Phys.* 95, 1233, (2004).
42. B. Qiu, et al. *Comput. Mater. Sci.* 53 (1), 278, (2012).
43. Z.T. Tian, et al. *Phys. Rev. B* 86, 23, (2012).
44. K. Esfarjani, et al. *Phys. Rev. B* 84, 8, (2011).
45. Y. Song, Q. Sun, L.R. Zhao, F.P. Wang, *Mater. Sci. Forum* 650, 132, (2012).
46. Y. Wang, Y.Sui.J. Cheng, X. Wang, W. Su, *J. Alloys Compd.* 477, 817, (2009).
47. G.H. Zheng et al., *J Low Temp Phys* 173, 80–87, (2013).
48. J.P. Heremans, et al. *Energy Environ. Sci.* 5 (2), 5510, (2012).
49. Y. Pei, et al. *Adv. Mater.* 24 (46), 6125, (2012).
50. Y. Pei, et al. *Nature* 473 (7345), 66, (2011).
51. J.R. Sootsman, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (45), 8618, (2008).
52. Z.F. Ren, et al. *Nano Lett.* 11 (6), 2225, (2011).
53. K. Biswas, et al. *Nature* 489 (7416), 414, (2012).
54. C.M. Jaworski, et al. *Energy Environ. Sci.* 4 (10), 4155, (2011).
55. H.J. Goldsmid, *Application of Thermoelectricity*, Methuen, New York, (1960).
56. M. Ohta, et al. *Adv. Energy Mater.* 2 (9), 1117, (2012).
57. Y. Pei, et al. *Adv. Mater.* 23 (47), 5674, (2011).
58. K. Biswas, et al. *Energy Environ. Sci.* 4 (11), 4675, (2011).
59. S.-H. Lo, et al. *Adv. Funct. Mater.* 22 (24), 5175, (2012).
60. K. Biswas, et al. *Nat. Chem.* 3 (2), 160, (2011).
61. K. Ahn, et al. *J. Am. Chem. Soc.* 132 (14), 5227, (2010).
62. Y. Pei, et al. *Adv. Energy Mater.* 2 (6), 670, (2012).
63. Y. Pei, et al. *Energy Environ. Sci.* 4 (9), 3640, (2011).
64. P. Pichanusakorn, P. Bandaru, *Mater. Sc. and Engin.: R: Reports* 67, 19–63, (2010).
65. T.-S. Kim, B.S. Chun, J.K. Lee, H.G. Jung, *Jour. of All. and Comp.* 434-435, 710–713, (2007).
66. A.V. Shevelkov, *Russian Chemical Reviews* 77, 1–19, (2008).
67. Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M. Dariel, *Physica B: Condensed Matter* 363, 196–205, (2005).
68. D.M. Rowe, *Internat. Jour. of Innovations in Energy Systems and Power*, 1, 13–23, (2006).
69. Huayi Li, *Journal of Alloys and Compounds* 576, 369-374, (2013).
70. F.J. DiSalvo, *Science* 285, 703–706, (1999).
71. J. Szczech et al. *J. Mater. Chem*, 21, 4037, (2011).
72. T.C. Harman, R.E. Reeder, M.P. Walsh, B.E. LaForge, C.D. Hoyt, G.W. Turner, *Applied Physics Letters* 88, 243504, (2006).
73. D.W. Song, W.L. Liu, T. Zeng, T. Borca-Tasciuc, G. Chen, J.C. Caylor, T.D. Sands, *Applied Physics Letters* 77, 3854, (2000).
74. Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I.A. Nishida, and K. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* 33, 845, (1992).
75. C. R. Whittett and G.C. Danielson, *Phys. Rev.* 100, 1261, (1955).
76. R. G. Morris, R. D. Redin, and G. C. Danielson, *Phys. Rev.* 109, 1909, (1958).
77. R. J. LaBotz, D. R. Mason, and D. F. O’Kane, *J. Electrochem. Soc.* 110, 127, (1963).
78. P. M. Lee, *Phys. Rev.* 135, 1110, (1964).

79. T. C. Harman, P. J. Taylor, D. L. Spears, and M. P. Walsh, *J. Electron. Mater.* 29, L1, (2000).
80. E.N. Nikitin, V.G. Bazanov, V.I. Tarasov, *Sov. Phys. Solid State* 3, 2648–2652, (1962).
81. Y. Noda, H. Kon, Y. Furukawa, N. Otsuka, I.A. Nishida, K. Masumoto, *Mater. Trans. JIM* 33, 851, (1992).
82. J.E. Mahan, A. Vantomme, G. Langouche, *Physical Review B: Condensed Matter* 54, 16965-16971, (1996).
83. M. Yoshinaga, T. Iida, M. Noda, T. Endo, Y. Takanashi, *Thin Solid Films* 461, 86, (2004).
84. E.A. Owen and G. D. Preston, *Proc. Phys. Soc. (London)* 36, 343, (1924).
85. D. Tamura et al., *Thin Solid Films* 515, 8272–8276 (2007).
86. V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, I. S. Eremin, and E. A. Gurieva, *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials*, Chap. 29, [CRC press, New York, (2005)].
87. Sin-Wook You, Il-Ho Kim, *Current Applied Physics*, Vol. 11, Iss. 3, Supplement, S392–S395, (2011).
88. S. Fiameni et al., *AIP Conf. Proc.* 1449, 191, (2012).
89. H.G. Lipson, A. Kahan, *Physical Review* 133, A800–A810, (1964).
90. (a) S.-W. Song, K.A. Striebel, X. Song, E. Cairns, *Journal of Power Sources* 119–121, 110–112, (2003). ; (b) H. Kim, J. Choi, H.J. Sohn, T. Kang, *Journal of the Electrochemical Society* 146, 4401–4405, (1999).
91. L. Wang, X.Y. Qin, *Scripta Materialia* 49, 243–248, (2003).
92. S. Bose, H.N. Acharya, H.D. Banerjee, *Jour. of Materials Science* 28, 5461–5468, (1993).
93. P. Zwolenski et al., *Journal of Electronic Materials*, Vol. 40, No. 5, 889-897, (2011).
94. P. Zwolenski et al., *AIP Conf. Proc.* 1449, 41-44, (2012).
95. J. Tobola et al., *Solid State Phenomena* Vol. 194, 266-271, (2013).
96. Tatsuya Sakamoto et al., *Jour. of Electronic Materials*, Vol. 39, No. 9, 1708-1713, (2010).
97. Masayasu Akasaka et al., *J. Appl. Phys.* 104, 013703, (2008).
98. M.W. Heller, G.C. Danielson, *J. Phys. Chem. Solids* 23, 601-610, (1962).
99. J. Tani and H. Kido, *Intermetallics* 16, 418, (2008).
100. H. Ihou-Mouko, C. Mercier, J. Tobola, G. Pont, H. Scherrer, *Jour. of All. and Comp.* 509, 6503–6508, (2011).
101. Jae-Yong Jung et al., *Journal of Electronic Materials*, Vol. 40, No. 5, (2011).
102. T. Sakamoto, T. Iida, S. Kurosaki, K. Yano, H. Taguchi, K. Nishio, and Y. Takanashi, *J. Electron. Mater.* 40, No.5, 629, (2011).
103. M. Fukano, T. Iida, K. Makino, M. Akasaka, Y. Oguni, and Y. Takanashi, *MRS Symp. Proceedings*, vol. 1044, 247–252, (2008).
104. Sin-Wook You, Kwan-Ho Park, Il-Ho Kim, Soon-Mok Choi, Won-Seon Seo, Sun-Uk Kim, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 41 Number 6, DOI: 10.1007/s11664-011-1786-7, (2012).
105. J. Tani and H. Kido, *J. Alloys Compd.* 466, Issues 1-2, 335-340, (2008).
106. J. Tani and H. Kido, *Intermetallics* 15, 1202, (2007).
107. J.-Y. Jung, K.-H. Park, and I.-H. Kim, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 18, 142006, (2011).
108. G.S. Nolas, D. Wang, and M. Beekman, *Phys. Rev B* 76, 235204, (2007).
109. M. Ioannou et al., *Journal of Electronic Materials*, Vol. 42, No. 7, 1827-1834, (2013).
110. J. Tani and H. Kido, *Physica B* 223, 364, (2005).
111. K. Mars, H. Ihou-Mouko, G. Pont, J. Tobola, H. Scherrer, *J. Electron. Mater.* 38, 1360, (2009).
112. W. Liu, X. Tang, J. Sharp, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 43, 085406, (2010).

113. Wei Liu et al., *Physical Review Letters* 108, 166601, (2012).
114. X. Zhang, H. Liu, Q. Lu, J. Zhang, and F. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 103, 063901 (2013).
115. W. Liu, Q. Zhang, K. Yin, H. Chi, X. Zhou, X. Tang, and C. Uher, *J. Solid State Chem.* 203, 333 (2013).
116. Yin H, Zhao X-B, Zhang Q, Zhu T-J. *Int J Miner Metall Mater.* 16, 564, (2009).
117. Wang W, Mingo N. *Appl Phys Lett.* 94, 203109, (2009).
118. G.S. Polymeris et al., *Acta Materialia*, 83, 285–293, (2015).
119. A.U. Khan et al., *Acta Materialia*, 77, 43–53, (2014).
120. N. Vlachos et al., *Journal of Electronic Materials*, DOI: 10.1007/s11664-014-3235-x, (2014).
121. A.U. Khan et al., *Scripta Materialia*, 69, 606-9, (2013).
122. W. Liu, X. Tang, H. Li, K. Yin, J. Sharp, X. Zhou, C. Uher, *J. Mater. Chem.* 22, 13653, (2012).
123. Z. Du, T. Zhu, X. Zhao, *Mater. Lett.* 66, 76–78, (2012).
124. W. Luo, M. Yang, F. Chen, Q. Shen, H. Jiang, L. Zhang, *Mater. Trans.* 51, 288, (2010).
125. S. Fiameni et al., *Journal of Electronic Materials*, Vol. 42, No.7, 2062-2066, (2013).
126. J.-I. Tani and H. Kido, *Intermetallics* 32, 72, (2013).
127. Umemoto M, Shirai Y, Tsuchiya K. in: *Proc. the 4th Pacific Rim Int. Conf. Advanced Materials and Processing (PRICM4)*, 2145, (2001).
128. Cederkrantz D, Farahi N, Borup KA, Iversen BB, Nygren M, Palmqvist AEC. *J Appl Phys.* 111, 023701, (2012).
129. D. Shinoda and S. Asanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* 21, 555, (1966).
130. S. Asanabe, D. Shinoda, Y. Sasaki, *Phys. Rev. A* 134, 774, (1964).
131. G.T. Alekseev, V.K. Zailsev, A.V. Petrov, V.I. Tarasov, M.I. Fedorov, *Sov. Phys. Solid State* 23, 1685, (1981).
132. S.W. Kim, Y. Mishima, D.C. Choi, *Intermetallics* 10, 177, (2002).
133. K. Maex and M.V. Rossum, *Properties of Metal Silicides*, INSPEC Institute of Engineers, London, (1995).
134. W.L. Ren, C.C. Li, L.T. Zhang, K. Ito, and J.S. Wu, *J. Alloys Compd.* 392, 50-54, (2005).
135. E. Skoug, C. Zhou, Y. Pei, and D.T. Morelli, *Appl. Phys. Lett.* 94, 022115, (2009).
136. R.R. Heikes and R.W. Ure, *Thermoelectricity: Scien. and Engin.* [New York: Interscience, p.427, (1961)].
137. Nicktin EN. *Sov Phys Solid State* 2, 588, (1960).
138. Nicktin EN, Tamarin PV, Tarasov VI. *Sov Phys Solid State* 11, 2002, (1970).
139. C. S. Lue, Y. K. Kuo, C. L. Huang, and W. J. Lai, *Phys. Rev. B* 69, 125111, (2004).
140. D.J. McNeill and R.M. Ware, *Br. J. Appl. Phys.* 15, 1517, (1964).
141. C.C. Li, W.L. Ren, L.T. Zhang, K. Ito, and J.S. Wu, *J. Appl. Phys.* 98, 063706, (2005).
142. S. Asanabe, *J. Phys. Soc. Jpn.* 20, 933, (1965).
143. A. Sakai, F. Ishii, Y. Onose, Y. Tomioka, S. Yotsuhashi, H. Adachi, N. Nagaosa, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn.* 76, 093601, (2007).
144. H. Sun, X. Lu and D.T. Morelli, *Journ. of Electr. Mater.*, DOI: 10.1007/s11664-012-2211-6, (2012).
145. C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* 46, 1-184, (2001).
146. M. Ioannou et al., *Powder Technology* 217, 523–532, (2012).
147. B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-Ray Diffraction*, 3rd Edition Prentice Hall, (2001).
148. Yung Bok Cho et al., *Fuel Processing Technology*, 90, 1252-1258, (2009).

149. Terry M. Tritt. Thermal conductivity: theory, properties, and applications. Physics of solids and liquids. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, ISBN 0306483270, (2004).
150. F.Gervais and B.Piriou, Phys.Rev. B10, 1642, (1974).
151. (a) Zakeri, M., Allahkarami, M., Kavei, Gh., Khanmohammadian, A., Rahimpour, M.R., Journal of Materials Processing Technology 209, 96-101, (2009).
152. Th. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer, and A. B. P. Vogels, Journal of Applied Crystallography, 15 (3) : 308-314, (1982).
153. Patterson A., Phys. Rev., 56 (10), 978-982, (1939).
154. P. Scardi, Z. Krystallogr. Suppl. 27, 101-111, (2008).
155. C. Pecharroman and J.E. Inglesias, J. Phys. Condens. Matter, 6, 7125-7141, (1994).
156. F. Gervais, Infrared and Millimeter Waves, edited by K. J. Button , Academic, New York, Vol. 8, 306, (1983).
157. McWilliams D and Lynch D W, Phys. Rev. 130, 2248-2252, (1963).
158. M. Baleva, G. Zlateva, A. Atanassov, M. Abrashev, and E. Goranova, Phys. Rev. B 72, 115330, (2005).
159. Jun-ichi Tani, Hiroyasu Kido, Comp. Mater. Sc. 42, 531-536, (2008).
160. A. M. Hofmeister, E. Keppel and A. K. Speck, Mon. Not. R. Astron. Soc. 345, 16-38, (2003).
161. M. Ocana, C.J. Serna, J.V. Garcia-Ramos and E. Matijevi, Solid State Ionics 63-65, 170-177, (1993).
162. S. Hayashi and H. Kanamori, J. Phys. C: Solid State Phys. 13, 1529-1538, (1980).
163. M. Grujić-Brojčin, M. J. Šćepanović, Z. D. Dohčević-Mitrović, I. Hinić, B Matović, G Stanišić and Z V Popović, J. Phys. D: Appl. Phys. 38, 1415-1420, (2005).
164. L. Lu, M.O. Lai and M.L. Hoe, NanoStructured Materials, 10, 551-563, (1998).
165. H.-J. Lee, et al., J. Ceramic Process. Res. 12, 16–20, (2011).
166. E. Godlewska, K. Mars, R. Mania, S. Zimowski, Intermetallics 19, 1983–1988, (2011).
167. A. Hadjiafrenti, I.E. Gunduz, Ch. Tsotsos, Th. Kyratsi, Ch.C. Doumanidis, C. Rebholz, Intermetallics 18, 2219-2223, (2010).
168. A. Hadjiafrenti, I.E. Gunduz, Ch. Tsotsos, Th. Kyratsi, S.M. Aouadi, Ch.C. Doumanidis, C. Rebholz, Journal of Alloys and Compounds 505, 467–471, (2010).
169. Godlewska E, Szczepanik S, Mania R, Krawiarz J, Kozinski S., Intermetallics 11, 307-312, (2003).
170. E. Savary, F, Gascoin, S. Marinel, R. Hueguet, Powder Technology 228, 295-300, (2012).
171. Niu, XI, and Lu, L., Advanced Performance Materials, 3, 275, (1997).
172. S. Vyazovkin, Thermochim. Acta, 355, 155, (2000).
173. S. Vyazovkin, J. Therm. Anal. Calorim., 83, 45, (2007).
174. M. J. Starink, J. Mater. Sci., 32, 6505, (1997).
175. A. Pratap, T. Lilly Shanker Rao, K.N. Lad and Heena D. Dhurandhar, J. Therm. Anal. Calorim., 89, 399, (2007).
176. T. Ozawa, Bull. Chem. Soc., 38, 1881, (1965).
177. J. H. Flynn and L.A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Standards, Phys. Chem., 70A, 487, (1966).
178. J.H. Flynn, L.A. Wall, Polym. Lett. 4, 232, (1966).
179. T. Ozawa, J. Thermal. Anal. 2, 301, (1970).
180. H.L. Friedman, J. Polym. Sci., Part C6 (1964) 183. H.L. Friedman, J. Polym. Lett. 4, 323, (1966).
181. S. Vyazovkin, J. Comput. Chem. 22, 178, (2001).

182. D. Horvitz, L. Klinger, I. Gotman, *Scripta Materialia* 50, 631–634, (2004).
183. K. Kishimoto, K. Yamamoto and T. Koyanagi, *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42*, 501–508, (2003).
184. I.-H. Kim, J.-Y. Jung, S.-M. Choi, W.-S. Seo, S.U. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* 57, 1005–1009, (2010).
185. G. Busch, U. Winkler, *Physica* 20, 1067, (1954).
186. M. Ioannou, K. Chrissafis, E. Pavlidou, F. Gascoin and Th. Kyratsi, *Journal of Solid State Chemistry*, 197, 172-180, (2013).
187. D. Wang and G.S. Nolas, *Advances in Electronic Ceramics*, Edited by Clive Randall, Hua-Tay Lin, Kunihito Koumoto and Paul Clem, The American Ceramic Society, p.185 (2008).
188. Soon-Mok Choi, Kyung-Ho Kim, Il-Ho Kim, Sun-Uk Kim and Won-Seon Seo, *Current Applied Physics* 11, S388-S391, (2011).
189. Sin-Wook You et al., *Current Applied Physics* 11, S392-S395, (2011).
190. J.-Y. Jung and Il-Ho Kim, *Electronic Materials Letters*, 6, 187-191, (2010).
191. A.M. Samuel, A. Gotmare, F.H. Samuel, *Comp. Sci. Tech.* 53, 301-315, (1995).
192. C.H. Caceres, B.I. Selling, *Mater. Sci. Eng. A220*, 109-116, (1996).
193. J.P. Anson, J.E. Gruzleski, *Mater. Char.* 43, 319-335, (1999).
194. J. Hashim, L. Looney, M.S.J. Hashmi, *Journal of Materials Processing Technology* 92-93, 1-7, (1999).
195. Alekseeva GT, Zaitsev VK, Petrov AV, Tarasov VI, Fedorov MI. *Sov Phys Solid State* 23, 1685, (1981).
196. Zaitsev VK, Fedorov MI, Tarasov VI, Adilbekov A. *Sov Phys Solid State* 19, 996, (1976).
197. Zaitsev VK, Fedorov MI, Ordin SV, Tarasov VI. *Sov Phys Solid State* 20, 890, (1978).
198. J.F. Shackelford and W. Alexander, *CRC Materials Science and Engineering Handbook [CRC Press, (2000)]*.
199. C.J.F. Bottcher, *Theory of Electric Polarization*, Elsevier, (1952).
200. R. Landauer, *Journal of Applied Physics* 23, 779–784, (1952).
201. D.A.G. Bruggeman, *Annalen Der Physik* 24, 636–664, (1935).
202. L. Gao, J.Z. Gu, *Journal of Physics D—Applied Physics* 35, 267–271, (2002).
203. Y. Rao, J.M. Qu, T. Marinis, C.P. Wong, *IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies* 23, 680–683, (2000).
204. P.N. Sen, *Geophysics* 46, 1714–1720, (1981).
205. K.A. Snyder, E.J. Garboczi, A.R. Day, *Journal of Applied Physics* 72, 5948–5955, (1992).
206. J.C. Maxwell, *A treatise on Electricity and Magnetism*, Oxford University Press, Cambridge, UK, (1904).
207. A. Eucken, *Forschung Gabiete Ingenieur* 11, 6–20, (1940).
208. R.C. Landauer, in: J.C. Garland, D.B. Tanner (Eds.), *AIP Conference Proceedings*, vol. 2, New York, (1978).
209. D.S. McLachlan, *Journal of Physics C—Solid State Physics* 20, 865–877, (1987).
210. S.B. Jones, S.P. Friedman, *Water Resources Research* 36, 2821–2833, (2000).
211. R. Olives, S. Mauran, *Transport in Porous Media* 43, 377–394, (2001).
212. Y.M. Poon, F.G. Shin, *Journal of Materials Science* 39, 1277–1281, (2004).
213. D.A. Robinson, S.P. Friedman, *Water Resources Research* 37, 33–40, (2001).
214. B. Sareni, L. Krahenbuhl, A. Beroual, C. Brosseau, *Journal of Applied Physics* 80, 4560–4565, (1996).

215. B. Sareni, L. Krahenbuhl, C. Brosseau, *Journal of Applied Physics* 80, 1688–1696, (1996).
216. Lunlun Gong et al., *International Journal of Heat and Mass Transfer* 68, 295–298, (2014).
217. James K. Carson et al., *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48, 2150–2158, (2005).
218. Xuechao Gao et al., *Chemical Engineering Science* 110, 55–71, (2014).
219. Alexander M. Thiele et al., *International Journal of Heat and Mass Transfer* 73, 177–185, (2014).
220. V. I. Odelevskii, *J. Tech. Phys.* 21, 667-685, (1953).
221. HyperPhysics, most from Young, Hugh D., *University Physics*, 7th Ed., Addison Wesley, Table 15-5 (most data should be at 293 K (20 oC)), (1992).
222. P. Nikolopoulos and G. Ondracek, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 66, No. 4, 238-241, (1982).
223. M. Ioannou, E. Symeou, J. Giapintzakis and Th. Kyratsi, *J. Electron. Mater.*, Vol. 43, Issue 10, 3824-3830, (2014).
224. James F. Shackelford and Robert H. Doremus (editors), *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, (2008).
225. <http://www.memsnets.org/material/silicondioxidesio2bulk/>
226. A. J. Slifka et al., *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 103, 357, (1998).
227. S. Andersson et al., *Rev. Sci.Instrum.*, Vol. 57, No.8, 1633, (1986).