



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός υλικών για θερμοηλεκτρικές
εφαρμογές.**

Θεόδωρος Μ. Γιαννάκης

**Επιβλέπων: Νιάρχος Δημήτριος (Διευθυντής Ερευνών)
Συνεπιβλέποντες: Λελίδης Ιωάννης (Επικ. Καθηγητής), Ιωαννίδου
Αλεξάνδρα (), Μακρίδης Σοφοκλής ()**

ΑΘΗΝΑ

ΜΗΝΑΣ ΕΤΟΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός υλικών για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές.

Θεόδωρος Μ. Γιαννάκης

A.M.: 1110201100030

ΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ: Νιάρχος Δημήτριος (Διευθυντής Ερευνών)

ΣΥΝΕΠΙΒΛΕΠΟΝΤΕΣ : Λελίδης Ιωάννης (Επικ. Καθηγητής), Ιωαννίδου

Αλεξάνδρα (), Μακρίδης Σοφοκλής ()

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η κλιματική αλλαγή και η ενεργειακή κρίση είναι δύο από τα πιο σημαντικά προβλήματα τα οποία πρέπει να αντιμετωπίσει η κοινωνία τον 21ο αιώνα. Η στροφή της ενεργειακής παραγωγής από τα ορυκτά καύσιμα στις Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας και στην ανάκτηση της χαμένης θερμότητας από τις μηχανές εσωτερικής καύσης αποτελεί μονόδρομο. Μια τεχνολογία η οποία μπορεί να εξυπηρετήσει τον σκοπό αυτό είναι οι Θερμοηλεκτρικές Γεννήτριες. Το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1822 από τον Γερμανό φυσικό Thomas Seebeck και μέχρι το 1950 είχε λάβει μικρή προσοχή από την επιστημονική κοινότητα. Τις τελευταίες δεκαετίες, και με την σύνθεση νέων υλικών, έχει επανέλθει δυναμικά στο προσκήνιο. Τα θερμοηλεκτρικά στοιχεία είναι σε θέση να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια όταν βρεθούν σε θερμοκρασιακή διαφορά γεγονός που μπορεί να βρει εφαρμογές σε διάφορους τομείς. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετάται η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός θερμοηλεκτρικών υλικών τα οποία παρασκευάστηκαν με δύο διαφορετικές μεθόδους, καθώς και τις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες τις οποίες ανέπτυξαν. Τέλος, υπολογίζεται ο συντελεστής κέρδους για τα θερμοηλεκτρικά υλικά και εξάγονται χρήσιμα συμπεράσματα για όλη την πτυχιακή εργασία. Η παρούσα πτυχιακή εργασία παρουσιάστηκε στο XXXII Πανελλήνιο Συνέδριο Φυσικής Στερεάς Κατάστασης και Επιστήμης Υλικών με τίτλο: A novel one step synthesis and sintering of skutterudite CoSb_3 .

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Θερμοηλεκτρικές εφαρμογές

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Θερμοηλεκτρικό Φαινόμενο, Δομή Half-Heusler, Δομή Skutterudites
Μικροκύματα, Πυροσυσσωμάτωση, Ανάλυση ακτίνων – X,
Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, Θερμική Αγωγιμότητα
, Ηλεκτρική Αγωγιμότητα, Συντελεστής Seebeck, Συντελεστής κέρδους

Abstract

The climate change and the energy crisis are two major problems of the 21st century that society must overcome. A possible solution is the turn of the global energy consumption to renewable energy sources and waste heat recovery technology. Thermoelectric generators seems the suitable technology for these purposes. The thermoelectric effect was discovered in 1822 by the German physicist Thomas Seebeck and since 1950 a few attention has been given. Thermoelectric modules have the ability to transform thermal current to electricity. In this thesis we study the development and characterization of thermoelectric materials which were prepared by two different methods, and the thermoelectric properties which they have developed. Finally, we calculate the figure of merit for the thermoelectric materials and export useful conclusions for the whole thesis. This thesis was presented to the XXXII National Conference on Solid State Physics and Materials Science entitled: A novel one step synthesis and sintering of skutterudite CoSb_3 .

SUBJECT AREA: Thermoelectric applications

Keywords: Thermoelectric phenomenon, Half-Heusler structure, Skutterudite structure, Microwave assisted method, X-Ray diffraction analysis, Scanning electron microscopy, Thermal conductivity, Electrical conductivity, Seebeck coefficient, Figure of merit ZT

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα μου κ. Δημήτριο Νιάρχο, Διευθυντή Ερευνών, του Ινστιτούτου Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», που μου έδωσε την ευκαιρία να ενταχθώ στο χώρο της έρευνας με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα, όπως αυτό της ανάπτυξης και χαρακτηρισμού υλικών για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές. Γνώρισα αξιόλογους ανθρώπους, με τους οποίους πιστεύω ότι θα συνεχίσω την έρευνα μου και μετά τη διπλωματική μου αυτή. Μέσα σε αυτούς ήταν και η κ. Ιωαννίδου Αλεξάνδρα, Ερευνήτρια του Ινστιτούτου, η οποία με βοήθησε και με στήριξε σε όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας. Οι ατελείωτες συζητήσεις τόσο για τη δημιουργία και το στήσιμο του εργαστηρίου όσο και σε πολλά άλλα θέματα καθώς και όλη η βοήθεια που μου προσέφερε όχι μόνο στην εργαστηριακή μου δραστηριότητα, αλλά και σε θεωρητική βάση ήταν καταλυτική. Μοιράστηκε τις γνώσεις της μαζί μου, τις αγωνίες και τα άγχη μου και την ευχαριστώ πολύ για αυτό.

Ευχαριστώ πολύ τον συνεπιβλέποντα μου κ. Ιωάννη Λελίδη, Επίκουρο καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε καθώς και για την εποικοδομητική συνεργασία μας τα τελευταία χρόνια.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Σοφοκλή Μακρίδη, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Διαχείρισης Περιβάλλοντος και Φυσικών Πόρων, του Πανεπιστημίου Πατρών που με βοήθησε ιδιαίτερα για την εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας και μέσα από τις παρατηρήσεις του και τις διορθώσεις του βελτιώθηκε αισθητά το τελικό αποτέλεσμα.

Ευχαριστώ πολύ τον κ. Ψυχάρη Βασίλειο, Ερευνητή, του Ινστιτούτου Επιστήμης Υλικών, ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος», για τη συμβολή του στις μετρήσεις ακτίνων-Χ, και τον κ. Καρυοφύλλη Κώστα, για την πραγματοποίηση των μετρήσεων των θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων των δειγμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και τους φίλους που με στήριξαν με κάθε τρόπο κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	8
1.1 Το ενεργειακό πρόβλημα στην σύγχρονη εποχή.....	8
1.2 Απώλειες θερμικής ενέργειας (waste heat energy).....	9
1.3 Τρόποι αντιμετώπισης του ενεργειακού προβλήματος.....	10
1.4 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	12
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	13
2.1 Θερμοηλεκτρικά Φαινόμενα.....	13
2.1.1 Ιστορική αναδρομή.....	13
2.1.2 Το φαινόμενο Seebeck.....	14
2.1.3 Το φαινόμενο Peltier.....	14
2.1.4 Το φαινόμενο Thomson.....	15
2.2 Κατηγορίες θερμοηλεκτρικών υλικών.....	15
2.2.1 Δομή υλικών Skutterudites.....	15
2.2.2 Δομή υλικών Half-Heusler.....	16
2.3 Ανασκόπηση παλαιότερων δημοσιεύσεων.....	16
2.4 Αναφορές.....	20
2.4.1 Μικροκύματα (Microwaves) – Θέρμανση μέσω μικροκυμάτων (Microwave Heating).....	20
2.4.2 Περίθλαση ακτίνων-X (X-ray diffraction) – Νόμος Bragg.....	22
2.4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning electron microscopy).....	24
2.4.4 Ηλεκτρική αγωγιμότητα (Electrical conductivity).....	26
2.4.5 Θερμική αγωγιμότητα (Thermal conductivity).....	27
2.4.6 Συντελεστής Seebeck (Seebeck coefficient).....	28
2.5 Βιβλιογραφικές αναφορές.....	29
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	30
3.1 Μεθοδολογία παρασκευής υλικών.....	30
3.2 Χαρακτηρισμός υλικών.....	33
Περίθλαση Ακτινών X (X-ray diffraction)-Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	33

3.3	Αποτελέσματα	53
3.4	Συμπεράσματα.....	66
4.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΛΟΓΙΑΣ.....	68
	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	69
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	70
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	71

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Το ενεργειακό πρόβλημα στην σύγχρονη εποχή

Όταν αναφερόμαστε στο ενεργειακό πρόβλημα, εννοούμε την αβεβαιότητα που επικρατεί λόγω της μελλοντικής έλλειψης συμβατικών καυσίμων (άνθρακας, πετρέλαιο, φυσικό αέριο, κ.α.), των αυξημένων οικονομικών απαιτήσεων αλλά και των επιπτώσεων της επεξεργασίας αυτών των πηγών στο φυσικό περιβάλλον. Αυτή την ανασφάλεια ήρθε να κάνει ακόμα εντονότερη η ενεργειακή κρίση του 1973 (τα περισσότερα μέλη του Οργανισμού Αραβικών Πετρελαιογαγών Χωρών (OPEC) επέβαλαν μπουκοτάζ πετρελαίου στις Η.Π.Α και σε άλλα κράτη). Η κρίση αποκάλυψε το μέγεθος της Ευρωπαϊκής εξάρτησης από το πετρέλαιο της Μέσης Ανατολής για την κάλυψη βασικών ενεργειακών αναγκών, αλλά και την εξάρτηση των Η.Π.Α. από τις εισαγωγές πετρελαίου. Στον πίνακα 1.1 παρουσιάζονται τα παγκόσμια αποθέματα πετρελαίου.

Πίνακας 1.1					
Χώρα	Αποθέματα Δις. Β/ρ.	% στον κόσμο	Ημερήσια παραγωγή εκατ. Β/ρ.	% στον κόσμο	Επάρκεια αποθεμάτων χρόνια
Βραζιλία	14	1	2,80	3,2	18,3
Κίνα	15	1,1	4,19	4,7	9,9
Κατάρ	26	1,9	1,64	1,9	45,2
ΗΠΑ	31	2,2	10,5	11,9	11,3
Καναδάς	32	2,3	3,92	4,4	26,3
Νιγηρία	37	2,7	2,40	2,7	42,4
Καζακστάν	40	2,9	1,61	1,8	62,1
Λιβύη	46	3,4	0,83	0,9	76,7
Ρωσία	77	5,6	10,3	11,6	20,6
ΗΑΕ	98	7,1	3,23	3,6	94,1
Κουβέιτ	102	7,3	2,75	3,1	110,9
Ιράκ	115	8,3	2,70	3,1	128,1
Ιράν	137	9,9	4,13	4,7	88,4
Βενεζουέλα	211	15,3	2,47	2,8	234,1
Σ. Αραβία	265	19,1	11,70	13,2	72,4

Είναι φανερό ότι οι ενεργειακές ανάγκες συνεχώς θα αυξάνονται, αφού ο πληθυσμός της γης αυξάνεται με γρήγορους ρυθμούς αλλά και η βελτίωση του βιοτικού επιπέδου του ανθρώπου πολλαπλασιάζει τις δραστηριότητες του, οι οποίες τελικά απαιτούν κατανάλωση ενέργειας. Είναι αρκετά εύκολο να κατανοήσουμε τι σημαίνει αύξηση της ενέργειας που καταναλώνεται αν αναλογιστούμε το πλήθος των ηλεκτρικών συσκευών που έχουμε σήμερα στο σπίτι μας σε σχέση με τις συσκευές που είχαμε πριν από πενήντα χρόνια, ή των αριθμό των αυτοκινήτων που κυκλοφορούν τώρα στους δρόμους σε σχέση με τότε. Στο ίδιο συμπέρασμα θα καταλήξουμε αν παρατηρήσουμε τις ενεργοβόρες εγκαταστάσεις ενός σύγχρονου κτιρίου και τις συγκρίνουμε με ένα

ανάλογο κτίριο που κατασκευάστηκε πριν από μερικές δεκαετίες. Η ανορθολογική κατανάλωση ενέργειας αλλά και ο τρόπος επεξεργασίας των πηγών είχε σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον, όπως την εμφάνιση του Φαινομένου του Θερμοκηπίου, πρωταγωνιστικό ρόλο σε αυτό το φαινόμενο, παίζουν βέβαια το μεθάνιο και το διοξείδιο του άνθρακα. Η ανθρωπότητα καλείται να απαντήσει στο βασικό ερώτημα, αν θα συνεχίσει να καλύπτει τις ενεργειακές της ανάγκες κυρίως με τα ορυκτά καύσιμα (μέχρι αυτά να εξαντληθούν) με την επακόλουθη περιβαλλοντική επιβάρυνση ή θα αναζητήσει σύντομα άλλες λύσεις.

Η μόνη απάντηση που προς το παρόν διαφαίνεται ότι θα περιορίσει δραστικά τα περιβαλλοντικά προβλήματα είναι η χρήση των ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Α.Π.Ε). Αν και η τεχνολογία έχει κάνει σημαντικά βήματα προς τον τομέα αυτό, η εφαρμογή των Α.Π.Ε βρίσκεται σε αρχικό ακόμη στάδιο. Η εκμετάλλευση του ηλίου, του ανέμου, του νερού, της γεωθερμίας και της βιομάζας, που αποτελούν πηγές ενέργειας φιλικές προς το περιβάλλον, μπορούν και πρέπει να γίνουν οικονομικά εκμεταλλεύσιμες ώστε να συμβάλλουν στην αιεφόρο ανάπτυξη, εφόσον είναι ανανεώσιμες και ρυπαίνουν ελάχιστα ή καθόλου. Επιπλέον ένας άλλος σημαντικός «σύμμαχος» για την καταπολέμηση του ενεργειακού προβλήματος είναι η αξιοποίηση της τεχνολογίας. Ανάμεσα στις «βιώσιμες» τεχνολογίες που έχουν αναπτυχθεί προκειμένου να υπερνικήσουν το πολύ σοβαρό αυτό πρόβλημα της σύγχρονης εποχής είναι οι μετατροπείς θερμοηλεκτρικής ενέργειας (θερμοστοιχεία).[1],[2]

1.2 Απώλειες θερμικής ενέργειας (waste heat energy)

Από το σύνολο των απωλειών, το σημαντικότερο μέρος αποτελούν οι θερμικές. Θερμικές απώλειες έχουμε σε όλων των ειδών τις διαδικασίες παραγωγής ή μετατροπής ενέργειας. Από τις πιο μικρές, όπως οι τριβές που εμφανίζονται στα κινούμενα μέρη οποιασδήποτε διάταξης, έως τις πιο μεγάλες που συναντώνται σε μηχανές καύσης.

Τέτοιες μηχανές καύσης κατακλύζουν τον κόσμο γύρω μας. Οι μηχανές εσωτερικής καύσης όλων των συμβατικών οχημάτων που χρησιμοποιούμε καθημερινά, (αυτοκίνητα, μηχανές, αεροσκάφη, πλοία), τα λεβητοστάσια που χρησιμοποιούμε σε κτηριακές εγκαταστάσεις για τη θέρμανση των χώρων τους, τα συμβατικά εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από λιγνίτη, πετρέλαιο ή πυρηνικά, είναι κάποιες από αυτές. Σε όλες τις παραπάνω περιπτώσεις οι θερμικές απώλειες αποτελούν ένα σημαντικό ποσοστό, απώλειες που ίσως είναι περισσότερες από την ενέργεια που λαμβάνεται από τις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας. Τις περισσότερες φορές μάλιστα, οι θερμικές απώλειες, είναι αρκετά μεγαλύτερες από το ίδιο το αποδιδόμενο ποσό ενέργειας, όπως παραδείγματος χάριν σε ένα βενζινοκίνητο όχημα, όπου παρατηρείται ότι η ενέργεια του καυσίμου που γίνεται κίνηση στο όχημα αποτελεί μόλις το 12,6%, ενώ το 62% είναι κυρίως θερμικές απώλειες. Αυτό φαίνεται λογικό αν αναλογιστούμε μια ιδανική θερμική μηχανή κύκλου Carnot, που έχει το μεγαλύτερο συντελεστή απόδοσης από όλες τις θερμικές μηχανές. Η απόδοση της μηχανής Carnot, δίνεται από τη σχέση:

$$n = 1 - \frac{T_C}{T_H} \quad (1.1)$$

όπου T_C (T_{Cold}) η θερμοκρασία της ψυχρής δεξαμενής και T_H (T_{Hot}) αυτή της θερμής (οι θερμοκρασίες είναι σε βαθμούς Kelvin). Επομένως η θερμοκρασία T_C στην καλύτερη περίπτωση είναι η θερμοκρασία περιβάλλοντος δηλαδή περίπου 300 K. Άρα με θερμοκρασία $T_H = 1000\text{K} = 728^\circ\text{C}$ φτάνουμε σε απόδοση έως 70%. Μπορούμε λοιπόν εύκολα να καταλάβουμε πόσο δύσκολο είναι να επιτευχθεί μια μεγάλη απόδοση από

πραγματικές μηχανές. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι οι περισσότερες μηχανές δεν ξεπερνάνε το 50 %.

Προκύπτει λοιπόν η ανάγκη για εκμετάλλευση αυτών των θερμικών απωλειών. Η ανάγκη χρησιμοποίησης τεχνολογιών κατάλληλων για τη μετατροπή της θερμικής ενέργειας σε μορφές ευκολότερες στη χρήση ή την αποθήκευση είναι πιο επίκαιρη από ποτέ. Έως τώρα, η εκλυόμενη θερμότητα χρησιμοποιούνταν κυρίως για τη θέρμανση νερού ή κάποιου άλλου ρευστού, είτε για άμεση χρήση του, είτε για θέρμανση κάποιου χώρου από αυτό, όπως γίνεται σε πολλά μέρη κοντά σε συμβατικά εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Η θέρμανση όμως αυτή δεν είναι παντού απαραίτητη. Γι' αυτό σε πολλές περιπτώσεις, όπως στα οχήματα, απαιτείται άλλου είδους προσέγγιση. Τα θερμοστοιχεία, ή ακριβέστερα η χρήση τους για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας από θερμική, αποτελούν μια τέτοια τεχνολογία, που ενώ ήταν εφαρμόσιμη από το 1950, είχε παραγκωνιστεί λόγω της περιορισμένης απόδοσης των τότε υπαρχόντων θερμοστοιχείων (περίπου 5%). Παρόλα αυτά, μπορούμε να βελτιώσουμε την ενεργειακή απόδοση με την ανάπτυξη νέων θερμοηλεκτρικών υλικών ή με την βελτίωση των ήδη υπαρχόντων.[3],[4]

1.3 Τρόποι αντιμετώπισης του ενεργειακού προβλήματος

Όπως αναφέραμε και προηγουμένως, οι έννοιες καταστροφή του φυσικού περιβάλλοντος και ενεργειακό πρόβλημα είναι άρρηκτα συνδεδεμένες. Αντιμετώπιση του ενεργειακού προβλήματος συνεπάγεται και σωτηρία για το φυσικό περιβάλλον. Η λύση του ενεργειακού προβλήματος εμφανίζει μια και μόνη ορατή κατεύθυνση, αυτή των λεγόμενων ανανεώσιμων πηγών ενέργειας (Α.Π.Ε.). Οι ανανεώσιμες πηγές ενέργειας είναι μορφές εκμεταλλεύσιμης ενέργειας που προέρχεται από διάφορες φυσικές διαδικασίες, όπως ο άνεμος, η γεωθερμία, η κυκλοφορία του νερού και άλλες. Πρόκειται για "καθαρές" μορφές ενέργειας, πολύ φιλικές στο περιβάλλον, που δεν αποδεδαιεύουν υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του άνθρακα ή τοξικά και ραδιενεργά απόβλητα όπως οι υπόλοιπες πηγές ενέργειας που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα.

Πρώτη και κύρια ανάμεσα τους η ηλιακή ενέργεια, που όχι μόνο «προσφέρεται δωρεάν» αλλά είναι και πρακτικά ανεξάντλητη. Όσον αφορά την εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας, θα μπορούσαμε να πούμε ότι χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες εφαρμογών: τα παθητικά ηλιακά συστήματα, τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα, και τα φωτοβολταϊκά συστήματα. Τα παθητικά και τα ενεργητικά ηλιακά συστήματα εκμεταλλεύονται τη θερμότητα που εκπέμπεται μέσω της ηλιακής ακτινοβολίας, ενώ τα φωτοβολταϊκά συστήματα στηρίζονται στη μετατροπή της ηλιακής ακτινοβολίας σε ηλεκτρικό ρεύμα μέσω του φωτοβολταϊκού φαινομένου. Παρόλα αυτά η εκμετάλλευση της ηλιακής ενέργειας –ας σημειωθεί ότι η ποσότητα που φθάνει στη Γη υπερβαίνει κατά 5,000 φορές τις ανθρώπινες ανάγκες- δεν είχε, πιθανόν την πρόοδο που αναμενόταν. Οι αλματώδεις όμως εξελίξεις στη Φυσική και την τεχνολογία υλικών πείθουν για τις μακροπρόθεσμες δυνατότητες που υπάρχουν.

Με ταχύτατο σχετικά ρυθμό αναπτύσσεται η εκμετάλλευση της αιολικής ενέργειας. Γενικά αιολική ενέργεια ονομάζεται η ενέργεια που παράγεται από την εκμετάλλευση του πνέοντος ανέμου. Η ενέργεια αυτή χαρακτηρίζεται "ήπια μορφή ενέργειας" και περιλαμβάνεται στις "καθαρές" πηγές όπως συνηθίζονται να λέγονται οι πηγές ενέργειας που δεν εκπέμπουν ή δεν προκαλούν ρύπους. Η αιολική ενέργεια αποτελεί σήμερα μια ελκυστική λύση στο πρόβλημα της ηλεκτροπαραγωγής. Το «καύσιμο» είναι άφθονο, αποκεντρωμένο και δωρεάν. Δεν εκλύονται αέρια θερμοκηπίου και άλλοι



Εικόνα 1.1

Αιολικό πάρκο

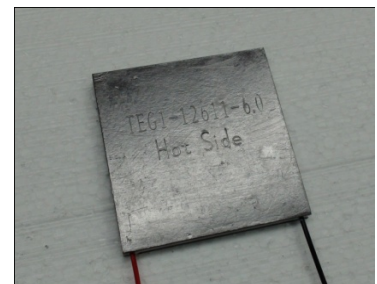
ρύπτοι, και οι επιπτώσεις στο περιβάλλον είναι μικρές σε σύγκριση με τα εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής από συμβατικά καύσιμα. Επίσης, τα οικονομικά οφέλη μιας περιοχής από την ανάπτυξη της αιολικής βιομηχανίας είναι αξιοσημείωτα.

Μία άλλη ανανεώσιμη πηγή ενέργειας είναι και η υδροηλεκτρική. Το νερό κάνοντας τον "κύκλο του" στη φύση έχει δυναμική ενέργεια, όταν βρίσκεται σε περιοχές με μεγάλο υψόμετρο, η οποία μετατρέπεται σε κινητική, όταν το νερό ρέει προς χαμηλότερες περιοχές. Με τα υδροηλεκτρικά έργα (υδροταμιευτήρας, φράγμα, κλειστός αγωγός πτώσεως, υδροστρόβιλος, ηλεκτρογεννήτρια, διώρυγα φυγής) εκμεταλλευόμαστε την ενέργεια του νερού για την παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο διοχετεύεται στην κατανάλωση με το ηλεκτρικό δίκτυο. Η μετατροπή της ενέργειας των υδατοπτώσεων με τη χρήση υδραυλικών τουρμπίνων παράγει την υδροηλεκτρική ενέργεια. Η υδροηλεκτρική ενέργεια ταξινομείται σε μεγάλης και μικρής κλίμακας. Η μικρή κλίμακας υδροηλεκτρική ενέργεια διαφέρει σημαντικά από τη μεγάλης κλίμακας σε ότι αφορά τις επιπτώσεις στο περιβάλλον. Οι μεγάλης κλίμακας υδροηλεκτρικές μονάδες απαιτούν τη δημιουργία φραγμάτων και τεράστιων δεξαμενών με σημαντικές επιπτώσεις στο άμεσο περιβάλλον. Η κατασκευή φραγμάτων για τη συγκέντρωση νερού περιορίζει τη μετακίνηση των ψαριών, της άγριας ζωής και επηρεάζει ολόκληρο το οικοσύστημα. Τα μικρής κλίμακας συστήματα τοποθετούνται δίπλα σε ποτάμια και κανάλια και έχουν λιγότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον οικοσύστημα. Υδροηλεκτρικές μονάδες λιγότερες των 30 MW σε μέγεθος χαρακτηρίζονται μικρής κλίμακας και θεωρούνται ανανεώσιμες πηγές.

Στις ανανεώσιμες μορφές ενέργειας περιλαμβάνεται η γεωθερμική ενέργεια. Η γεωθερμική ενέργεια προέρχεται από το εσωτερικό της γης είτε μέσω ηφαιστειακών εκροών είτε μέσω ρηγμάτων του υπεδάφους, που αναβλύζουν ατμούς και θερμό νερό. Ανάλογα με τη θερμοκρασία των ρευστών που ανέρχονται στην επιφάνεια, η γεωθερμική ενέργεια χαρακτηρίζεται ως υψηλής ενθαλπίας (για θερμοκρασίες πάνω από 150°C), μέσης ενθαλπίας (για θερμοκρασίες 100 - 150°C), και χαμηλής ενθαλπίας (για θερμοκρασίες μικρότερες από 100°C). Η γεωθερμική ενέργεια υψηλής ενθαλπίας χρησιμοποιείται για παραγωγή ηλεκτρισμού σ' όλο τον κόσμο.

Επιπλέον, στις ανανεώσιμες μορφές ενέργειας περιλαμβάνονται ακόμη τρεις ενδιαφέρουσες περιπτώσεις, η πυρηνική ενέργεια, η βιομάζα και η ενέργεια από τις παλίρροιες ή τα θαλάσσια κύματα, για την οποία δεν έχει βρεθεί ακόμα πρακτικός τρόπος εκμεταλλεύσεως.

Τέλος, μεγάλη συνεισφορά στην καταπολέμηση του ενεργειακού προβλήματος έχει και η αξιοποίηση της τεχνολογίας. Στην παρούσα διπλωματική εργασία θα ασχοληθούμε με τους μετατροπείς θερμοηλεκτρικής ενέργειας. Οι μετατροπείς θερμοηλεκτρικής ενέργειας είναι μία τεχνολογία η οποία είναι αυξανόμενου ενδιαφέροντος λόγω της ικανότητας της οποίας έχει να μετατρέπει την θερμότητα την οποία εκπέμπεται από διάφορες πηγές όπως εργοστάσια, αυτοκίνητα, ηλεκτρονικούς υπολογιστές, κ.α., σε ηλεκτρική ενέργεια



Εικόνα 1.2 Θερμοστοιχείο

εκμεταλλεζόμενη το φαινόμενο Seebeck. Το κύριο πλεονέκτημα που παρουσιάζει αυτό το φαινόμενο μετατροπής ενέργειας είναι η μηδενική εκπομπή ρύπων. Επιπλέον, οι διατάξεις που χρησιμοποιούνται δεν περιέχουν χλωροφθοράνθρακες ή οποιοδήποτε άλλα τοξικά κατάλοιπα που χρειάζονται περιοδική αναπλήρωση και έχουν περιβαλλοντικές συνέπειες, δεν έχουν κινητά μέρη, επομένως απαιτείται ελάχιστη συντήρηση. Ένα άλλο μεγάλο πλεονέκτημα αυτής της τεχνολογίας είναι ότι οι διατάξεις έχουν την ικανότητα να λειτουργούν σε συνθήκες κενού, απαιτούν ελάχιστο χώρο έχοντας ταυτόχρονα πολύ μικρό βάρος και όγκο.

Παρόλα αυτά, υπάρχουν και μερικά μειονεκτήματα τα οποία έχουν να κάνουν με το μεγάλο κόστος που απαιτούν οι διατάξεις για να πραγματοποιηθούν, καθώς και, ότι δεν έχουμε καταφέρει ακόμα να αυξήσουμε τον συντελεστή απόδοσης σε ένα επιθυμητό επίπεδο έτσι ώστε να έχουμε ακόμη καλύτερη αξιοποίηση του φαινομένου. Όμως, το μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον το οποίο παρουσιάζεται τα τελευταία χρόνια «δείχνει» ότι θα καταφέρουμε να υπερνικήσουμε τα μειονεκτήματα που αναφέρθηκαν προηγουμένως και θα δώσουμε λύσεις στο περιβαλλοντικό πρόβλημα της εποχής μας.[5],[6],[7]

1.4 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Το ενεργειακό πρόβλημα στην σύγχρονη εποχή (Ερευνητική εργασία), 2013
- [2],[3] Παναγιώτης Γ. Χατζηδάκης, Ανάλυση λειτουργίας θερμοηλεκτρικών στοιχείων-Απομάστευση μέγιστης ισχύος (Διπλωματική εργασία), 2012
- [4] Saniya Leblanc, sustainable materials and technologies, Thermal electric generators: Linking material properties and systems engineering for waste heat recovery applications
- [5] Σοφία Τσόλα, Βιομάζα και ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ως τρόπος αντιμετώπισης του ενεργειακού προβλήματος
- [6] Αλεξάνδρα Α. Ιωαννίδου, Αποθήκευση υδρογόνου σε προηγμένα υλικά (Διδακτορική εργασία), 2011
- [7] Εγκυκλοπαίδεια Δομή, Τόμος 9^{ος} , σελ.73-81

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Θερμοηλεκτρικά Φαινόμενα

2.1.1 Ιστορική αναδρομή

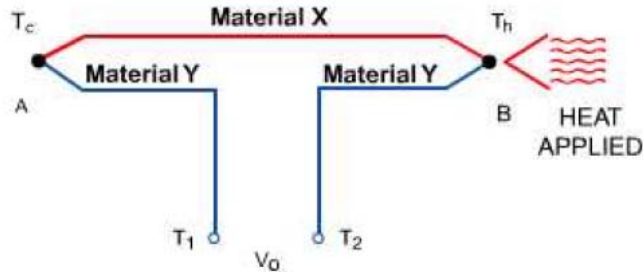
Αρχικά το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο ανακαλύφθηκε το 1821 από τον Εσθονό Thomas Johann Seebeck, ο οποίος παρατήρησε ότι δημιουργώντας διαφορά θερμοκρασίας σε μία επαφή δύο ανόμοιων μετάλλων, στα άκρα της επαφής εμφανίζεται ένα ηλεκτρικό δυναμικό, ικανό να δώσει ροή ρεύματος σε κλειστό κύκλωμα. Ο ίδιος μάλιστα έκανε δοκιμές σε διάφορες διμεταλλικές επαφές και κατέγραψε τη συμπεριφορά του συσχετίζοντας τη με ένα συντελεστή που πήρε το όνομά του, συντελεστής Seebeck. Αργότερα, το 1834 ο Γάλλος Jean Charles A. Peltier έδειξε την αντίθετη οδό. Ασχολήθηκε με την αντιστροφή του φαινομένου, δηλαδή παρέχοντας ηλεκτρική ισχύ στη διμεταλλική επαφή, θέρμαινε ή έψυχε μια πλευρά της, ανάλογα με την πολικότητα της σύνδεσης. Το 1854 ο φυσικομαθηματικός και μηχανικός, William Thomson γνωστός και ως Kelvin, συσχέτισε τα δύο παραπάνω φαινόμενα, καθώς και προέβλεψε ένα ακόμα. Το φαινόμενο Thomson, κατά το οποίο παρατηρείται παραγωγή ή απορρόφηση θερμότητας, κατά τη ροή ρεύματος μέσα από ένα υλικό, με μεταβαλλόμενη θερμοκρασία κατά μήκος της ροής. Τα ποσά της θερμότητας μάλιστα είναι ανάλογα της τιμής του ρεύματος αλλά και της μεταβολής της θερμοκρασίας.

Μεταγενέστερα, περί το 1920 έγιναν πιο εκτεταμένες μελέτες πάνω στη συγκεκριμένη τεχνολογία. Αυτό διότι υπήρξαν βλέψεις για κάλυψη πολλών αναγκών, στρατιωτικών και μη, κυρίως για ψύξη αλλά και για παραγωγή ενέργειας. Παρατηρήθηκε ότι τα ημιαγωγικά υλικά καθώς και κράματα Χαλκού (Cu) και Νικελίου (Ni) εμφανίζουν εντονότερα το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο. Εισήχθη μάλιστα ο όρος του «συντελεστή κέρδους» ZT που ήταν δείκτης ποιότητας του κάθε υλικού. Όμως, ο βαθμός απόδοσης των στοιχείων αυτών έως το 1950 είχε φτάσει μόνο στο 5%. Το γεγονός αυτό έφερε απογοήτευση για τη συγκεκριμένη τεχνολογία και οι χρηματοδοτήσεις για έρευνες γύρω από αυτήν ελαττώθηκαν. Οι εφαρμογές δε για τις οποίες χρησιμοποιήθηκε ήταν πολύ εξεζητημένες. Κυρίως για θέρμανση και ψύξη σε ηλεκτρονικά αλλά και σε ειδικές εφαρμογές, καθώς και για παραγωγή ενέργειας σε διαστημικές εφαρμογές.

Στις μέρες μας, το ενδιαφέρον έχει αναζωπυρωθεί. Αυτό, και λόγω των αυξημένων ενεργειακών αναγκών που ολοένα και μεγαλώνουν, και λόγω των μεγαλύτερων δυνατοτήτων που έχουμε για κατασκευή και επεξεργασία υλικών. Δυνατότητες που ήδη μας έχουν δώσει θερμοστοιχεία με μεγαλύτερες αποδόσεις, της τάξης του 10-12% και υπόσχονται ακόμη μεγαλύτερες. Η τεχνολογία αυτή μπορεί να βρει εφαρμογές σε οχήματα, τα οποία έχουν κινητήρες εσωτερικής καύσης που αποβάλλουν μεγάλα ποσά ενέργειας με τη μορφή θερμότητας, καθώς και σε πλήθος εγκαταστάσεων που αποβάλλουν μεγάλα ποσά θερμότητας, με κυριότερα τα συμβατικά εργοστάσια παραγωγής ενέργειας.[1],[2]

2.1.2 Το φαινόμενο Seebeck

Για να εξηγήσουμε το φαινόμενο Seebeck, ας εξετάσουμε ένα απλό κύκλωμα θερμοηλεκτρικού ζεύγους όπως φαίνεται στην εικόνα 2.1. Οι αγωγοί του θερμοζεύγους είναι δύο ανόμοια μέταλλα που παρουσιάζονται ως υλικό X και υλικό Y.



Εικόνα 2.1

Σε μια χαρακτηριστική εφαρμογή μέτρηση θερμοκρασίας, το θερμοηλεκτρικό ζεύγος A χρησιμοποιείται ως «αναφορά» και διατηρείται σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία, την T_c . Το θερμοηλεκτρικό ζεύγος B χρησιμοποιείται για να μετρήσει την θερμοκρασία ενδιαφέροντος T_h , ($T_h > T_c$). Με τη θερμότητα που εφαρμόζεται στο θερμοηλεκτρικό ζεύγος B, θα εμφανιστεί τάση στα άκρα T_1 και T_2 . Αυτή η τάση (V_0) μπορεί να εκφραστεί ως:

$$V_0 = S_{xy}(T_h - T_c) \quad (2.1)$$

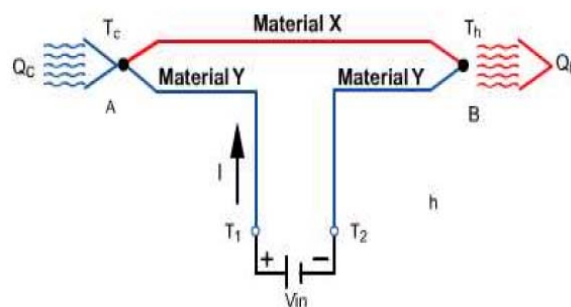
Όπου: V_0 = τάση παραγωγής

S_{xy} = συντελεστής Seebeck μεταξύ των δύο υλικών X και Y

T_h και T_c = η θερμοκρασία θερμής και ψυχρής επαφής αντίστοιχα

2.1.3 Το φαινόμενο Peltier

Εάν τροποποιήσουμε το παραπάνω κύκλωμα των θερμοηλεκτρικών ζευγών, όπως φαίνεται στην εικόνα 2.2, θα παρατηρήσουμε το αντίστροφο φαινόμενο, γνωστό και ως και φαινόμενο Peltier.



Εικόνα 2.2

Εάν εφαρμόσουμε μια τάση V_{in} στα άκρα T_1 και T_2 , το κύκλωμα θα διαρρέεται από ρεύμα I . Ως αποτέλεσμα, θα παρατηρήσουμε μικρή μείωση της θερμότητας Q_c στη σύνδεση A των θερμοηλεκτρικών ζευγών και μια αύξηση της θερμότητας Q_h στη σύνδεση B. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να αντιστραφεί με την αλλαγή στην κατεύθυνση του ηλεκτρικού ρεύματος, το οποίο θα αντιστρέψει την κατεύθυνση της ροής της θερμότητας. Το φαινόμενο Peltier μπορεί να εκφραστεί από μαθηματική άποψη ως:

$$Q_c \text{ ή } Q_h = p_{xy}I \quad (2.2)$$

Όπου: p_{xy} = συντελεστής Peltier μεταξύ των δύο υλικών X, Y
 I = ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος
 Q_c ή Q_h = ποσά θερμότητας

2.1.4 Το φαινόμενο Thomson

Όταν ένας αγωγός, ο οποίος παρουσιάζεται μια θερμική αντίσταση κατά μήκος του, διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα, τότε από τον αγωγό, είτε θα απορροφηθεί είτε θα αποβληθεί θερμότητα. Το εάν η θερμότητα απορροφάται ή αποβάλλεται εξαρτάται από την κατεύθυνση του ηλεκτρικού ρεύματος και τη θερμική αντίσταση του αγωγού. Αυτό το φαινόμενο γνωστό και ως και φαινόμενο Thomson, είναι ενδιαφέρον όσον αφορά τις αρχές που διαδραματίζει έναν αμελητέο ρόλο στη λειτουργία των πρακτικών θερμοηλεκτρικών στοιχείων. Το φαινόμενο Thomson μπορεί να εκφραστεί από μαθηματική άποψη ως [3],[4],[5]:

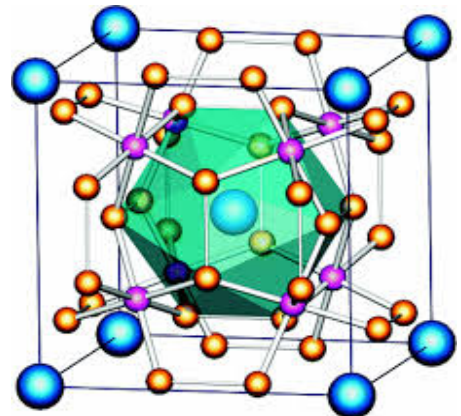
$$Q = \beta / \Delta T \quad (2.3)$$

Όπου: β = συντελεστής Thomson
 ΔT = μεταβολή θερμοκρασίας

2.2 Κατηγορίες θερμοηλεκτρικών υλικών

2.2.1 Δομή υλικών Skutterudites

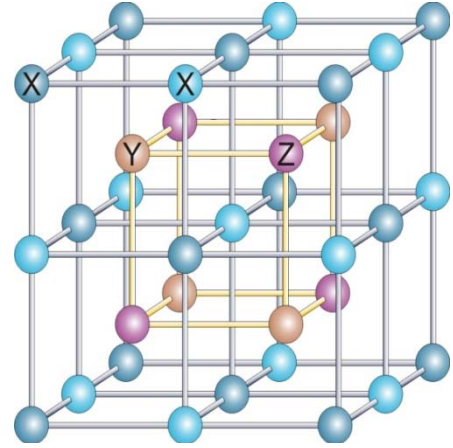
Τα skutterudites (βλέπε εικόνα 2.3) είναι ενώσεις με χημικό τύπο AB_3 όπου $A=Co, Ir, Rh$ και $B=P, As, Sb$. Το βασικό χαρακτηριστικό τους που τις κάνει υποψήφιες θερμοηλεκτρικές ενώσεις βρίσκεται στη δομή τους και είναι οι δύο μεγάλοι κενοί χώροι στην κυβική τους μοναδιαία κυψελίδα η οποία επιτρέπει εισαγωγή ατόμων. Η εισαγωγή αυτή των ατόμων έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της θερμικής αγωγιμότητας. Επίσης ενδιαφέρον παρουσιάζουν και οι υψηλές τιμές του συντελεστή Seebeck που είναι της τάξης των $\pm 300 \mu V/K$. [6],[7]



Εικόνα 2.3 Δομή skutterudite

2.2.2 Δομή υλικών Half-Heusler

Τα Half-Heuslers είναι μία οικογένεια από υλικά τα οποία είναι ημιαγωγοί παρά το γεγονός ότι περιέχουν αποκλειστικά μεταλλικά στοιχεία. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος με τον οποίο συμβολίζουμε την οικογένεια αυτή των υλικών είναι ο $X(YZ)$, όπου με το σύμβολο X συμβολίζουμε ένα ηλεκτροθετικό στοιχείο (συνήθως Ti, Zr ή Hf), με το Y ένα μέταλλο μετάπτωσης (transition metal)-συνήθως Co ή Ni-και με Z ένα στοιχείο της κύριας ομάδας (main group element). Η δομή των half-Heusler υλικών μπορεί να περιγραφεί με πολλούς τρόπους. Ένας από τους πιο αντιληπτούς τρόπους προκειμένου να κατανοήσει κανείς την δομή των υλικών αυτών είναι να θεωρήσει ένα χωροκεντρομένο κυβικό (face centered cubic), όπου τα στοιχεία X καταλαμβάνουν τις θέσεις όλων των οκταεδρικών οπών, ενώ τα transition metal καταλαμβάνουν το ήμισυ των τετραεδρικών θέσεων (βλέπε εικόνα 2.4). Το γεγονός αυτό οδηγεί να έχουμε μία δομή άλατος για τα στοιχεία (XZ) και μία δομή zinc-blende για τα στοιχεία (YZ).



Εικόνα 2.4 Δομή Half-Heusler

Επιπλέον, οι ενώσεις Half-Heusler, όπως το $TiNiSn$, είναι μια πολλά υποσχόμενη κατηγορία θερμοηλεκτρικών υλικών διότι περιέχουν στοιχεία τα οποία βρίσκονται σε αφθονία στην φύση και είναι μη τοξικά (βλέπε Ti, Sn). Όπως είπαμε και προηγουμένως, παρόλο που τα υλικά αυτά αποτελούνται από τρία (ή περισσότερα) μέταλλα, παρουσιάζουν συμπεριφορά ημιαγωγών, κάτι το οποίο επιτρέπει για «λογικές» τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σχετικά υψηλούς συντελεστές Seebeck. Το μειονέκτημα τους είναι η υψηλή θερμική αγωγιμότητα (είναι τυπικά μεταξύ $5 W/Km$ και $10 W/Km$), η οποία είναι υψηλότερη αν την συγκρίνει κανείς με αυτές των υλικών που είναι στο προσκήνιο τα τελευταία χρόνια. Παρόλα αυτά, αν εισάγουμε διαχωριστικές φάσεις ή νανοδομές οι οποίες σκεδάζουν φωνόνια αποτελεσματικά, τότε μπορούμε να μειώσουμε την θερμική αγωγιμότητα χωρίς να έχουμε επηρεάσει σημαντικά την μεταφορά ηλεκτρονίων μέσα στο σύστημά μας. Ενδεικτικά, πρόσφατες δημοσιεύσεις αναφέρουν ότι η θερμική αγωγιμότητα μπορεί να μειωθεί δραματικά (περίπου 50%) με την εισαγωγή δευτερογενών φάσεων.

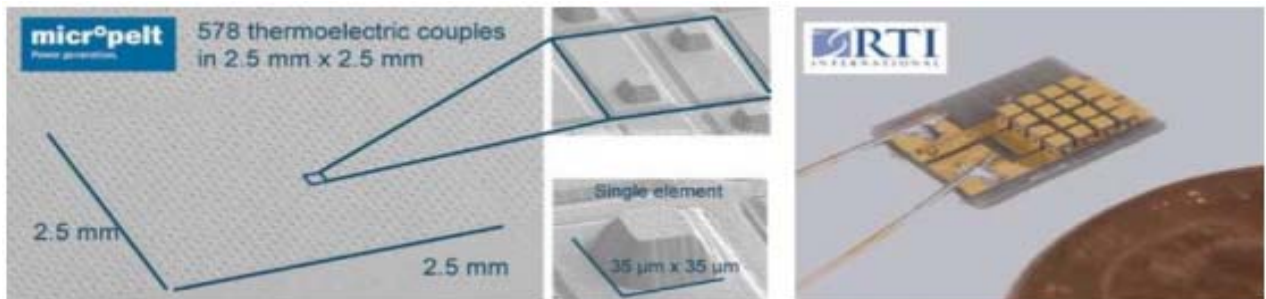
Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η αύξηση της θερμικής αγωγιμότητας μπορεί να είναι αποτέλεσμα από ποικίλους μηχανισμούς σκέδασης στο σύστημά μας. Αυτοί, οι μηχανισμοί συνήθως είναι σκέδαση λόγω του κράματος (μεγάλες διαφορές στις ατομικές μάζες των στοιχείων) και σκέδαση λόγω των κόκκων (υφή της χημικής ένωσης) που παράγεται από την νάνο- και μικρο- δομή του στοιχείου μας.[8],[9]

2.3 Ανασκόπηση παλαιότερων δημοσιεύσεων

Στις αρχές της δεκαετίας του 1990 η ερευνητική κοινότητα παρακινήθηκε να βρει νέες κατευθύνσεις που θα οδηγήσουν σε θερμοηλεκτρικά υλικά με καλύτερη απόδοση. Ως αποτέλεσμα ήταν να ληφθούν δύο διαφορετικές ερευνητικές προσεγγίσεις για την ανάπτυξη της επόμενης γενιάς των νέων θερμοηλεκτρικών υλικών, είτε με τη χρήση νέων οικογενειών των bulk υλικών ή με τη χρήση χαμηλοδιάστατων συστημάτων την ήδη 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 θερμοηλεκτρικό πεδίο αναπτύσσει και προσελκύει μεγαλύτερη προσοχή από τη βιομηχανία. Νέα συστήματα θερμοηλεκτρικών μιγμάτων και κραμάτων που

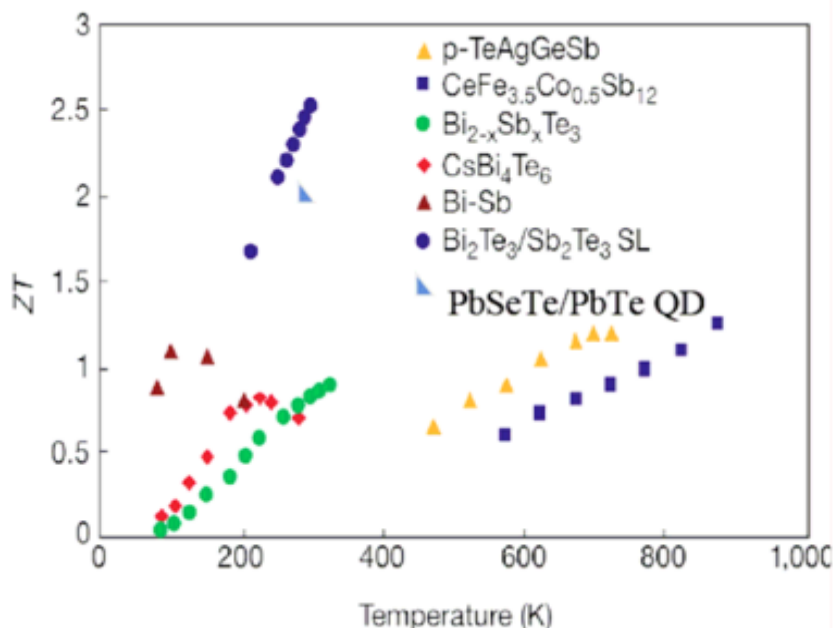
βρίσκονται ακόμη υπό εξέταση όσον αφορά στις ιδιότητες τους είναι οι σύνθετες ενώσεις των χαλκογονιδίων με επιπλέον φύλλα ενδόθετων ατόμων, τα Skutterudites τα Clathrates που είναι υπερδομές με πολύ καλές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες στη θερμοκρασία δωματίου και τα κράματα Half-Heusler.

Πρόσφατα, πολλές έρευνες οδηγούν τα θερμοηλεκτρικά υλικά προς το μονόδρομο των νανο-υλικών. Μερικά από αυτά τα νέα συστήματα που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή νέων θερμοηλεκτρικών υλικών είναι τα νανοδομημένα θερμοηλεκτρικά υλικά (ημιαγωγία κβαντικά πηγάδια, διάφορες δομές υπερπλέγματος, νανοσύρματα και κβαντικές τελείες με δομικές μονάδες χαρακτηριστικού μεγέθους μικρότερου από 100nm), τα νανοςύνθετα θερμοηλεκτρικά υλικά, θερμοηλεκτρικά υλικά βασισμένα στο Mg_2Si (ημιαγωγοί με μεγάλο συντελεστή Seebeck, υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, μεγάλο εύρος θερμοκρασιακής λειτουργίας 400-900 K, χαμηλό κόστος παραγωγής, φιλικό προς το περιβάλλον), καθώς και αντίστοιχα υλικά βασισμένα στο $CoSi$. Οι δομές με νανο-χαρακτηριστικά έχουν ήδη προβλεφθεί από τη θεωρία να παρουσιάζουν σημαντικά αυξημένο συντελεστή ZT και έχουν επιβεβαιωθεί αρχικά και πειραματικά όπως στην περίπτωση των υπερδομών Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 με ZT μέχρι και 2.4 και των $PbTe$ κβαντικών τελειών με $ZT=2$ στους 300K. 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 αλλά και το χαμηλό κόστος καθιστώντας με αυτόν τον τρόπο την τεχνολογία προσιτή σε επίπεδο εφαρμογών. Η ανάπτυξη τους γίνεται με διάφορες τεχνικές όπως τεχνικές κόνεως που προτιμώνται από τη βιομηχανία λόγω της δυνατότητας 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.



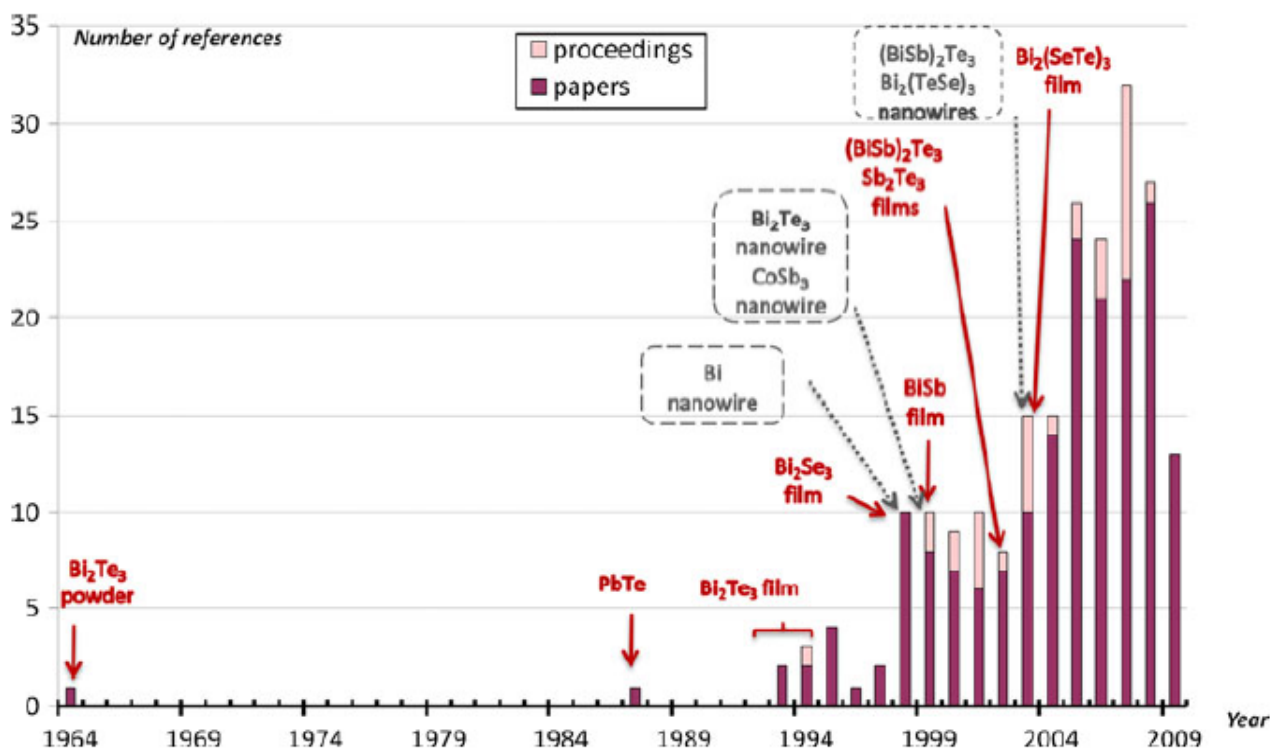
Εικόνα 2.5 Νανοδομές θερμοηλεκτρικού στοιχείου και η σύγκριση του με κέρμα του 1 cent.

Η τελευταία τάση στην έρευνα των θερμοηλεκτρικών υλικών είναι η ασχολία με μικροσκοπικές δομές κβαντικών διαστάσεων (quantum dots, quantum wires, quantum superlattices). Η θερμική αγωγιμότητα στις μικρές διαστάσεις διαφέρει από την αντίστοιχη του στερεού λόγω της μειωμένης διάστασης και της ύπαρξης 20 διεπιφανειών. Αυτό που προτάθηκε είναι ότι το φάσμα των φωνονίων βελτιώνεται λόγω της υπέρθεσης στις διεπιφάνειες. Πολλές μελέτες έδειξαν ότι σημαντική ελάττωση στην θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τα στερεά υλικά είναι εφικτή με τις υπερδομές. Στην εικόνα 2.6 φαίνεται ένα διάγραμμα που απεικονίζει τον συντελεστή θερμοηλεκτρικής απόδοσης διάφορων ενώσεων συναρτήσει της θερμοκρασίας. Παρατηρούμε ότι στη θερμοκρασία δωματίου, που είναι και ο στόχος στην έρευνα των θερμοηλεκτρικών υλικών, ο συντελεστής ZT των bulk ενώσεων Bi-Te-Sb, παρουσιάζει την τιμή $ZT \sim 1$, ενώ για να επιτευχθεί η τιμή $ZT \sim 2-2.5$ προχωράμε στην κατασκευή κβαντικών τελειών ή υπερδομών.

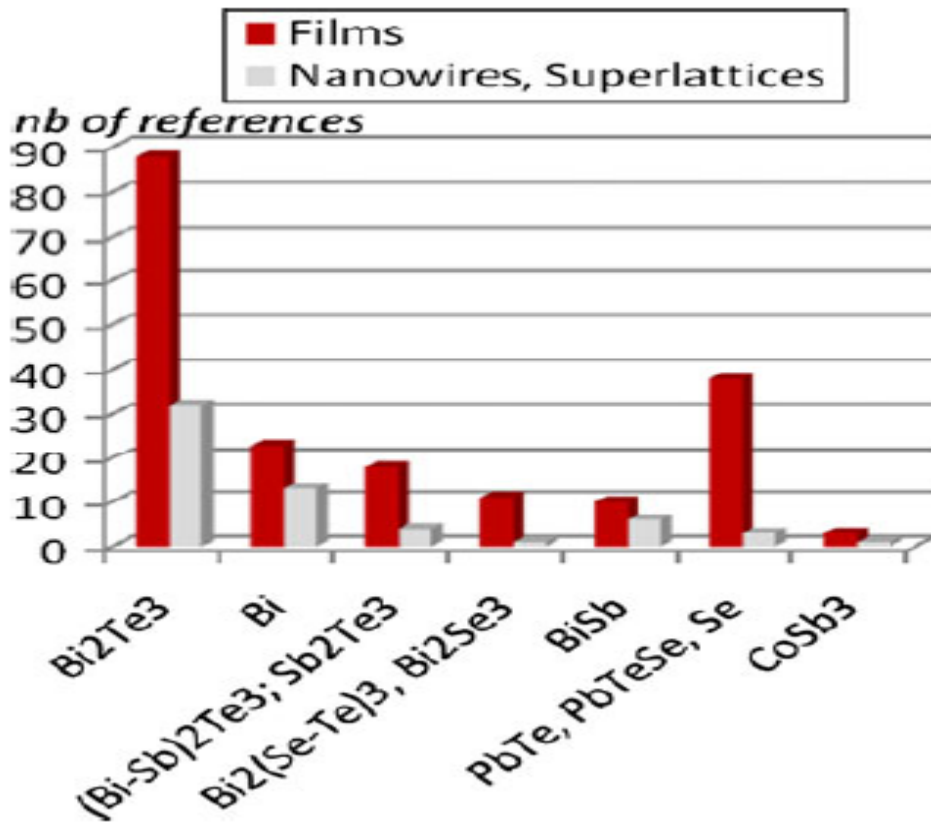


Εικόνα 2.6 Συγκριτικό διάγραμμα παραδοσιακών θερμοηλεκτρικών υλικών με κβαντικά.

Τέλος, στις εικόνες που ακολουθούν, παρουσιάζονται η χρονολογική πυκνότητα δημοσιεύσεων για θερμοηλεκτρικά υλικά όπως αυτή «θεμελιώθηκε» από την βάση δεδομένων του ISI WEB Of Knowledge για την χρονική περίοδο 1989-2009.[10],[11],[12]



Εικόνα 2.7 Χρονολογική πυκνότητα δημοσιεύσεων για τα έτη 1985-2009

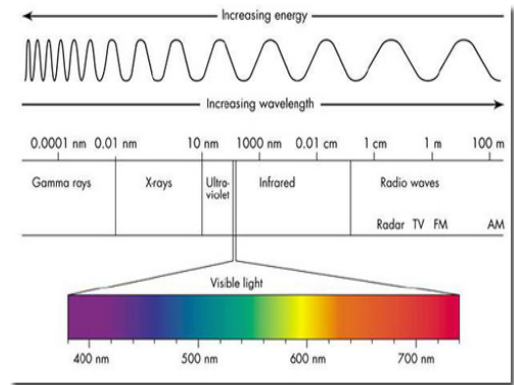


Εικόνα 2.8 Αριθμός δημοσιεύσεων για θερμοηλεκτρικά υλικά (1985-2009)

2.4 Αναφορές

2.4.1 Μικροκύματα (Microwaves) – Θέρμανση μέσω μικροκυμάτων (Microwave Heating)

Τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα καλύπτουν ένα ευρύτατο φάσμα μηκών κύματος και συχνοτήτων. Τα ραδιοφωνικά και τηλεοπτικά κύματα, το ορατό φως, η υπέρυθη και υπεριώδης ακτινοβολία, οι ακτίνες X και γ αποτελούν τμήματα του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος. Η έκταση του φάσματος αυτού παρουσιάζεται στην εικόνα 2.9, όπου σημειώνονται προσεγγιστικά οι περιοχές μήκους κύματος και συχνότητας των διαφόρων τμημάτων του. Παρά τις τεράστιες διαφορές στις εφαρμογές και στις μεθόδους παραγωγής τους, όλες αυτές οι ακτινοβολίες είναι ηλεκτρομαγνητικά κύματα. Έχουν όλες τα γενικά χαρακτηριστικά των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων, συμπεριλαμβανομένης της κοινής ταχύτητας διάδοσης (στο κενό) $c=299.792.458 \text{ m/s}$. Όλες είναι ίδιες κατά βάση, διαφέρουν στη συχνότητα f και στο μήκος κύματος λ , αλλά η σχέση $c=\lambda f$ ισχύει για κάθε ακτινοβολία.



Εικόνα 2.9 Φάσμα ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας

Τα μικροκύματα είναι η περιοχή των ηλεκτρομαγνητικών κυμάτων με μήκος κύματος μεταξύ 0,1 και 100 εκατοστών, που αντιστοιχεί σε συχνότητες μεταξύ 0,3-300 GHz. Ωστόσο, δεν υπάρχουν ακριβή όρια που διαχωρίζουν τα μικροκύματα από τις γειτονικές περιοχές του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, των υπερβραχέων και της υπέρυθρης ακτινοβολίας. Τα μικροκύματα διαχωρίζονται σε τρεις επιμέρους ζώνες:

- Στα δεκατομετρικά μικροκύματα (Ultra high frequency, UHF) (0.3-3 GHz)
- Στα εκατοστομετρικά μικροκύματα (Super high frequency, SHF) (3-30 GHz)
- Στα χιλιοστομετρικά μικροκύματα (Extremely high frequency EHF) (30-300 GHz)

Η ραγδαία ανάπτυξη της τεχνολογίας μικροκυμάτων ήρθε κατά την διάρκεια του Β' Παγκοσμίου Πολέμου λόγω της επείγουσας ανάγκης για βελτίωση της ανιχνευτικής ικανότητας των ραντάρ για εχθρικά αεροσκάφη και υποβρύχια. Στις μέρες μας τα η χρήση των μικροκυμάτων έχει επεκταθεί σε πολλές εφαρμογές, από τις τηλεπικοινωνίες μέχρι και την ιατρική, όμως η πιο κοινή εφαρμογή που έχουν τα μικροκύματα είναι η θέρμανση υλικών (π.χ. φούρνος μικροκυμάτων).

Όπως είναι γνωστό τα υλικά μπορούν να θερμανθούν με τη χρήση υψηλής συχνότητας ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Η θέρμανση αυτή προέρχεται από την αλληλεπίδραση της συνιστώσας του ηλεκτρικού πεδίου του κύματος με τα φορτισμένα σωματίδια του υλικού. Εάν τα φορτισμένα σωματίδια είναι ελεύθερα να κινηθούν μέσα στο υλικό τότε, θα δημιουργηθεί μία συνιστώσα ρεύματος η οποία θα είναι συμφασική με το πεδίο το οποίο προκάλεσε αυτή την διαταραχή. Εάν, από την άλλη μεριά, τα φορτισμένα σωματίδια δεσμεύονται από το πλέγμα του υλικού η ηλεκτρική συνιστώσα του πεδίου θα τα αναγκάσει να κινηθούν, όμως αντιτιθέμενες δυνάμεις θα εξισορροπήσουν την ηλεκτρική δύναμη. Το αποτέλεσμα είναι να δημιουργηθεί διπολική πόλωση στο υλικό. Η αγωγιμότητα και η διπολική πόλωση μπορούν να προκαλέσουν θέρμανση αν υπάρχει ακτινοβολία του υλικού με μικροκύματα.

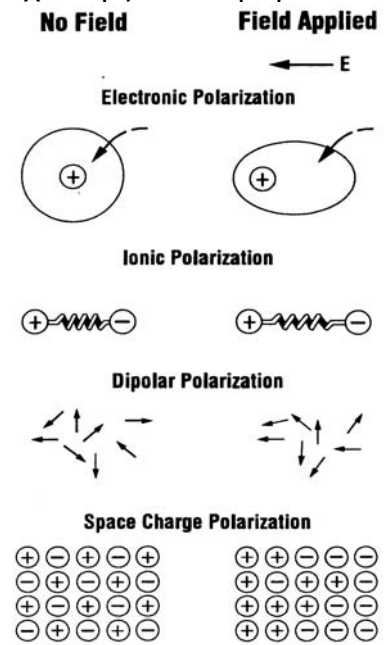
Η ανικανότητα των μερικώς δεσμευμένων φορέων να ακολουθήσουν τις γρήγορες εναλλαγές του πεδίου υψηλής συχνότητας προκαλεί έναν μηχανισμό θέρμανσης μέσω

μικροκυμάτων. Η συνολική πόλωση του υλικού που προκύπτει από την μετατόπιση των φορέων μπορεί να εκφραστεί ως ένα άθροισμα συνιστωσών, δηλαδή:

$$a_t = a_e + a_a + a_d \quad (2.4)$$

,όπου α_e η συνιστώσα που εκφράζει την σχετική μετατόπιση των ηλεκτρονικών νεφών ως προς τους πυρήνες, α_a η συνιστώσα που εκφράζει την σχετική μετακίνηση του πλέγματος κατιόντων ως προς το πλέγμα των ανιόντων και α_d η συνιστώσα που οφείλεται στον προσανατολισμό των (μονίμων) διπόλων που υπήρχαν στο στερεό πριν την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου. Πολλές φορές υπάρχει και μια τέταρτη συνεισφορά στην πόλωση από διπολικές ροπές των λεγόμενων «φορτίων χώρου», δηλαδή από φορτία που συσσωρεύονται παγιδευμένα στις επιφάνειες του υλικού. Η εικόνα 2.10 συνοψίζει τους μηχανισμούς πόλωσης ενός στερεού.

Η πόλωση λόγω των α_e και α_a συμβαίνει σε χρονικές κλίμακες που είναι πολύ μικρότερες από αυτές που απαιτούν τα πεδία συχνότητας των μικροκυμάτων προκειμένου να αντιστραφούν, και για αυτό το λόγο ακολουθούν την συχνότητα των μικροκυμάτων σχεδόν ακριβώς. Οπότε δεν συνεισφέρουν στο φαινόμενο της θέρμανσης. Όμως ο όρος α_d οφείλει την ύπαρξη του στον αποπροσανατολισμό των πολικών μορίων των μόνιμων διπόλων του υλικού. Καθώς η κλίμακα χρόνου για την συγκεκριμένη «λειτουργία» είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτήν των μικροκυμάτων, η συνιστώσα αυτή είναι η πιο σημαντική για το φαινόμενο της πόλωσης σε σχέση με την θέρμανση μέσω μικροκυμάτων.[13],[14],[15]



Εικόνα 2.10

2.4.2 Περίθλαση ακτίνων-X (X-ray diffraction) – Νόμος Bragg

Οι ακτίνες-X ανακαλύφθηκαν το 1895 από τον Wilhelm Roentgen στο πανεπιστήμιο του Wurzburg στη Γερμανία. Παρατήρησε πως μερικοί κρύσταλλοι του συμπλόκου βαρίου με κυανιούχο λευκόχρυσο (barium platino-cyanide) που βρίσκονταν δίπλα σε ένα σωλήνα εκκένωσης, καλυμμένοι με μαύρο χαρτί, άρχισαν να φθορίζουν όταν δημιουργήθηκε εκκένωση. Εξετάζοντας τις σκιές που δημιουργήθηκαν από τις ακτίνες, ο Roentgen εντόπισε την προέλευση των ακτινών στα τοιχώματα του σωλήνα εκκένωσης. Η ονομασία, ακτίνες X (άγνωστες), δόθηκε από την ερευνητική ομάδα του Roentgen, καθώς οι ακτίνες είχαν ξεκάθαρες ομοιότητες με το φως αλλά δεν είχαν καμία παρόμοια ιδιότητα με αυτές της θεμελιωμένης κυματικής οπτικής, πόλωση, περίθλαση, ανάκλαση και διάθλαση. Για τη σημαντική του ανακάλυψη τιμήθηκε με το πρώτο Νόμπελ Φυσικής το 1901, ενώ ακολούθησαν ακόμα πέντε απονομές.



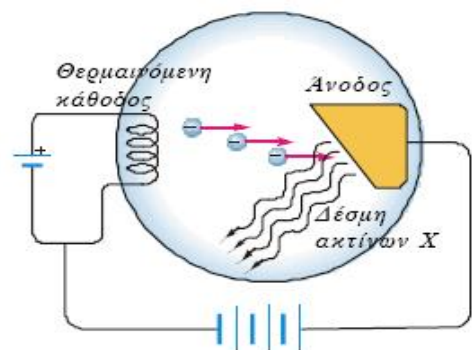
Εικόνα 2.11 Μία από τις πρώτες ακτινογραφίες (1896)

Έχοντας βασικές γνώσεις για την αλληλεπίδραση φορτισμένων σωματιδίων με την ύλη γνωρίζουμε πλέον ότι τα φωτόνια που παράγονται κατά την αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με το υλικό οφείλονται σε δύο μηχανισμούς:

1. Στον ιονισμό των ατόμων που έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία μιας κενής θέσης σε κάποια ενεργειακή στοιβάδα του ατόμου του υλικού και επομένως πυροδοτεί μια διαδικασία μετάπτωσης ηλεκτρονίων από εξωτερικές στοιβάδες μεγαλύτερης ενέργειας σε χαμηλότερης ενέργειας στοιβάδες για να καλύψουν τα κενά, με παράλληλη εκπομπή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας
2. Σε ακτινοβολία πέδησης (bremsstrahlung) που εκπέμπεται καθώς τα ηλεκτρόνια επιβραδύνονται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου των πυρήνων των ατόμων του υλικού

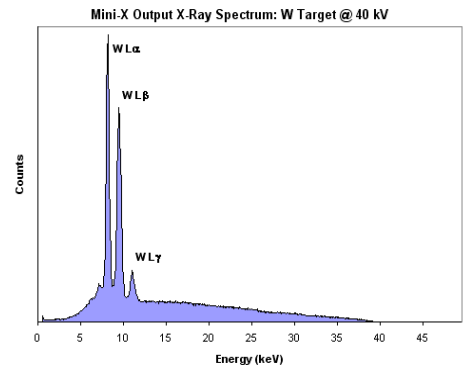
Σύμφωνα με τα παραπάνω λοιπόν μια απλοποιημένη αναπαράσταση μιας λυχνίας x θα μπορούσε να είναι αυτή που απεικονίζεται στην εικόνα 2.12.

Μεταξύ δύο μετάλλων εφαρμόζεται υψηλή τάση για να επιταχύνει τα ηλεκτρόνια που παράγονται από την κάθοδο με θερμιονική εκπομπή (την εξαγωγή ηλεκτρονίων από το μέταλλο που επιτυγχάνεται μέσω της ενέργειας που τους δίνεται από την θέρμανση του μετάλλου με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος). Η ενέργεια με την οποία τα ηλεκτρόνια προσπίπτουν πάνω στην άνοδο είναι ίση με κινητική ενέργεια που θα αποκτήσουν λόγω της διαφοράς δυναμικού που μιας και η υψηλή τάση είναι τάξης χιλιάδων Volt δίνεται συνήθως σε μονάδες KeV. Αν τα ηλεκτρόνια αλληλεπιδράσουν με τον αέρα ή με άλλο υλικό κατά την διαδρομή τους προς την άνοδο θα έχαναν ενέργεια και θα παρήγαγαν ιόντα τα οποία με την σειρά τους θα επιταχύνονταν από την διαφορά δυναμικού στο σημείο παραγωγής τους. Έτσι ο έλεγχος της ενέργειας των ηλεκτρονίων και η διατήρηση της στην παραπάνω μέγιστη τιμή της επιτυγχάνεται εντός γυάλινου κελύφους που περιβάλλει την διάταξη.



Εικόνα 2.12 Μια απλοποιημένη σχηματική αναπαράσταση μιας λυχνίας x

Χαρακτηριστική ακτινοβολία θα εκπέμπεται από το υλικό της ανόδου όταν η κινητική ενέργεια που θα αποκτήσουν τα ηλεκτρόνια λόγω της διαφοράς δυναμικού είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ιονισμού του ηλεκτρονίου του ατόμου της ανόδου. Αν π.χ. η κινητική ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την E_K , θα εκπνευθούν όλες οι K χαρακτηριστικές που αντιστοιχούν στις επιτρεπτές μεταβάσεις από υψηλότερες στοιβάδες E_i με ενέργεια $E_K - E_i$ καθώς και οι χαρακτηριστικές που αντιστοιχούν στη συμπλήρωση του κενού στη στοιβάδα i , κ.ο.κ., όπως και ηλεκτρόνια Auger. Οι L και M χαρακτηριστικές δεν θα παρατηρηθούν στο φάσμα των ακτίνων x καθώς η ενέργεια τους είναι μικρή και έτσι απορροφούνται από



Εικόνα 2.13 Φάσμα ακτίνων x από λυχνία με άνοδο βολφραμίου

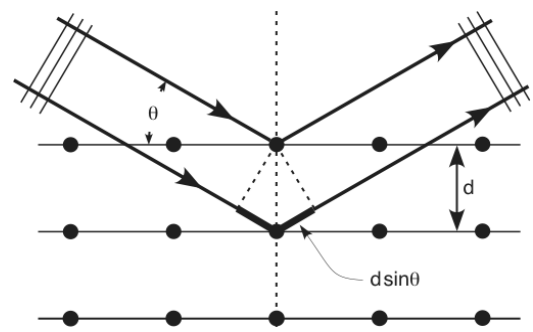
το υλικό της ανόδου και μετατρέπονται κυρίως σε θερμότητα. Η εμφάνιση ή όχι χαρακτηριστικής ακτινοβολίας καθορίζεται λοιπόν από την υψηλή τάση, η ενέργεια της εξαρτάται μόνο από το υλικό της ανόδου και ο αριθμός των φωτονίων χαρακτηριστικής ακτινοβολίας εξαρτάται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στην άνοδο. Ισοδύναμα η ένταση της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας (αριθμός φωτονίων ανά μονάδα χρόνου και επιφάνειας) εξαρτάται από το ρεύμα των ηλεκτρονίων που κινείται μεταξύ καθόδου και ανόδου που αποκαλείται και ρεύμα της λυχνίας.

Όσον αναφορά την ακτινοβολία πέδησης, τα ηλεκτρόνια μπορεί να χάσουν οποιοδήποτε κλάσμα της ενέργειάς τους σε κάποια αλληλεπίδραση (π.χ. σκέδαση Coulomb) με ένα ατομικό πυρήνα ή και το σύνολο της ενέργειάς τους σε μία κεντρική σκέδαση με αυτόν. Το φάσμα των εκπνευόμενων φωτονίων θα είναι επομένως συνεχές με ενέργειες από 0 έως και την μέγιστη ενέργεια των ηλεκτρονίων που καθορίζεται σε μονάδες KeV από την υψηλή τάση σε KV. Οι κεντρικές σκεδάσεις είναι φυσικά λιγότερο πιθανές. Γενικότερα, μπορείτε να φανταστείτε ότι είναι πιθανότερες μικρές απώλειες ενέργειας του ηλεκτρονίου, και η ένταση της ακτινοβολίας πέδησης μειώνεται συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων περίπου γραμμικά. Όπως ήδη ξέρουμε για την αλληλεπίδραση φορτισμένων σωματιδίων και ύλης, η απώλεια ενέργειας ενός ηλεκτρονίου ανά μονάδα μήκους σε ένα υλικό είναι ανάλογη της ενέργειας του και του ατομικού αριθμού του υλικού, Z . Επομένως ο συνολικός αριθμός φωτονίων (ένταση επί την ενέργεια ή σωστότερα το ολοκλήρωμα της καμπύλης της έντασης των φωτονίων συναρτήσει της ενέργειας) θα είναι ανάλογο του Z , του ρεύματος της λυχνίας και του τετραγώνου της υψηλής τάσης.[16]

Νόμος Bragg

Αρχικά υποθέτουμε ότι τα πλεγματικά επίπεδα δρουν ως «επίπεδα ανάκλασης» ενός προσπίπτοντος ηλεκτρομαγνητικού κύματος. (εικόνα 2.14)

Η προσπίπτουσα δέσμη «ανακλάται» μερικώς σε κάθε ένα από αυτά τα επίπεδα και οι «ανακλώμενες» ακτίνες συλλέγονται σε ένα απομακρυσμένο ανιχνευτή (λόγω της μεγάλης απόστασης οι ανακλώμενες ακτίνες μπορούν να θεωρηθούν παράλληλες). Στον ανιχνευτή οι «ανακλώμενες» ακτίνες συμβάλλουν, οπότε για να έχουμε ενισχυτική συμβολή (δηλαδή περιοχή μεγάλης έντασης) πρέπει η διαφορά Δ των



Εικόνα 2.14 Νόμος Bragg

«διαδρομών» μεταξύ δύο διαδοχικών ακτίνων να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ , δηλαδή:

$$\Delta = n\lambda, n=1,2,3,\dots \quad (2.5)$$

Η διαφορά Δ κάνοντας απλούς γεωμετρικούς υπολογισμούς προκύπτει ότι είναι ίση με: $\Delta = 2d\sin(\theta)$. Άρα κάνοντας αντικατάσταση στην παραπάνω βρίσκουμε το γνωστό νόμο του Bragg:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \quad (2.6)$$

Για δεδομένες τιμές των d και λ η παραπάνω σχέση μας υποδεικνύει σε ποιες ακριβώς τιμές γωνιών λαμβάνει χώρα «ανάκλαση», δηλαδή έχουμε «ενισχυτική συμβολή». Στις υπόλοιπες τιμές γωνιών (οι «ανακλώμενες» ακτίνες συμβάλλουν αλληλοαναιρούμενες οπότε) η ανακλώμενη δέσμη (σχεδόν) εξαφανίζεται, από φυσική άποψη σημαίνει ότι η προσπίπτουσα δέσμη «περνάει» μέσα από τον κρύσταλλο (σχεδόν) «ανέπαφη».

Οι ενισχυτικές ανακλάσεις που αντιστοιχούν στις τιμές $n=1,2,3$, κλπ. αναφέρονται σαν «ανακλάσεις» πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης, τρίτης τάξης κλπ.

Η βασική ιδέα που τονίζει την χρησιμότητα του νόμου του Bragg στην μελέτη των κρυστάλλων φαίνεται από την παραπάνω σχέση: Το μήκος κύματος λ είναι γνωστό και η γωνία θ μετριέται εύκολα, επειδή ισούται με το ήμισυ της γωνίας μεταξύ της προσπίπτουσας και της ανακλώμενης δέσμης. Συνεπώς, ο νόμος του Bragg χρησιμοποιείται για να προσδιορίσουμε την απόσταση d μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων. Παρατηρούμε ότι αν περιστρέψουμε τον κρύσταλλο, μπορούμε να ανιχνεύσουμε μια νέα ανακλώμενη δέσμη που (μπορεί να) αντιστοιχεί σε ένα άλλο σύνολο πλεγματικών επιπέδων.

Από τον νόμο του Bragg προκύπτει ότι θα ανιχνεύσουμε ενισχυτική συμβολή (πρώτης τάξεως) εάν $\lambda \leq 2d$. Επειδή οι τιμές του d είναι συγκρίσιμες με την σταθερά του πλέγματος a (η οποία είναι της τάξεως των μερικών Å), συμπεραίνουμε ότι κατάλληλα μήκη κύματος για την ανίχνευση «ανάκλασης Bragg» είναι της τάξης του 1Å.

Από τα προαναφερθέντα συμπεραίνουμε ότι για να «αποκαλυφθούν» οι λεπτομέρειες της κρυσταλλικής δομής, πρέπει το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις μεταξύ των δομικών μονάδων, δηλαδή της τάξης του 1 Å. Εάν χρησιμοποιηθεί ηλεκτρομαγνητικό κύμα με $\lambda \leq 1$ Å ο νόμος του Bragg μας λέει ότι το κύμα αυτό θα σκεδάζεται σε πολύ μικρές γωνίες και συνεπώς είναι πειραματικά δύσκολο να «διαχωριστεί» από την απευθείας δέσμη. Εάν αντιθέτως χρησιμοποιηθούν μήκη κύματος πολύ μεγαλύτερα από τις ενδοατομικές αποστάσεις (π.χ. ορατό φως) αυτά σκεδάζονται και συμβάλλουν, αλλά οι διευθύνσεις και οι εντάσεις των ανακλώμενων και διαθλώμενων δεσμών δεν περιέχουν πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή.

Για τους προαναφερθέντες λόγους η προσπίπτουσα ακτινοβολία είναι συνήθως ηλεκτρομαγνητική (ακτίνες X), ή ηλεκτρόνια με λ μεταξύ του 0,5 Å και 5 Å.[17]

2.4.3 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning electron microscopy)

Ο άνθρωπος πάντα έδειχνε ενδιαφέρον για τους φακούς και την δυνατότητά τους να μεταβάλλουν τη διεύθυνση μίας φωτεινής δέσμης (να την διαθλούν, να την εστιάζουν κλπ) και να επηρεάζουν οπτικά - φαινομενικά το μέγεθος των αντικειμένων. Σήμερα, με τη γνώση της δυϊκής φύσης (κυματική και σωματιδιακή) των ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών η μικροσκοπία έχει εξελιχθεί σε πολύτιμο εργαλείο έρευνας της ύλης. Η λειτουργία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (SEM) βασίζεται στην παραγωγή δέσμης ηλεκτρονίων και την ανίχνευση των σημάτων που προκύπτουν από την

αλληλεπίδραση της δέσμης με το προς εξέταση δείγμα. Η χρήση των ηλεκτρονίων επέτρεψε στους ερευνητές την παρατήρηση σε ατομικό επίπεδο.

Η δομή του οργάνου του SEM απεικονίζεται στο σχήμα 2,15, στην επόμενη σελίδα. Αποτελείται κατ' αρχήν από το ηλεκτρονικό τηλεβόλο (electron gun), την κυλινδρική δηλαδή διάταξη που έχει ως σκοπό την παραγωγή της ηλεκτρονικής δέσμης. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο είναι κατασκευασμένο ανάλογα με το οπτικό μικροσκόπιο διαθέτοντας τέσσερις φακούς: το συμπυκνωτή, τον αντικειμενικό, τον ενδιάμεσο και το φακό προβολής, ή προβολέα, όλους συγκεντρωμένους στο εσωτερικό μίας κοίλης μεταλλικής στήλης σε συνθήκες κενού.

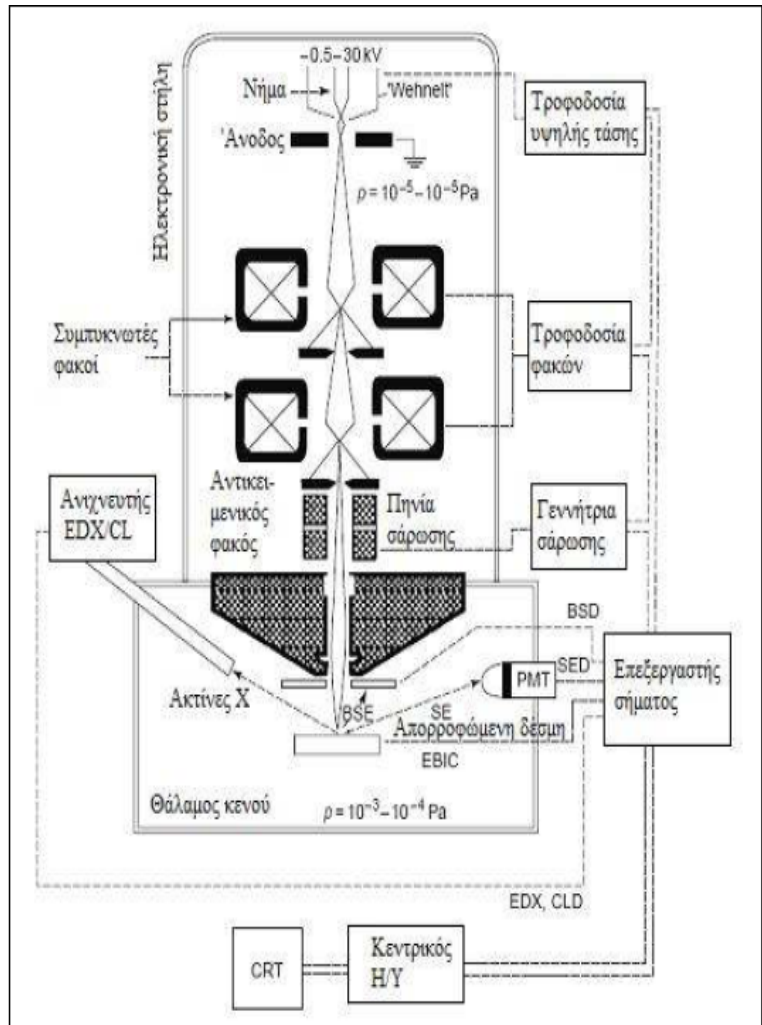
Η δέσμη παράγεται από ένα νήμα βολφραμίου (tungsten, W) σε σχήμα V, το οποίο θερμαινόμενο μέσω ενός κυκλώματος υψηλής τάσεως (1000 - 40000V), απελευθερώνει ηλεκτρόνια. Το φαινόμενο αυτό, κατά το οποίο η θέρμανση ενός υλικού οδηγεί στην εκπομπή ηλεκτρονίων, καθώς αυτά διαφεύγουν από το δυναμικό φράγμα του, ονομάζεται θερμοϊονική εκπομπή.

Επειδή τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια δεν έχουν συγκεκριμένο προσανατολισμό, κάτω από το νήμα βολφραμίου υπάρχει ένα πλέγμα με θετικό δυναμικό, το οποίο τα έλκει και τα κατευθύνει προς τα κάτω (προς το δείγμα). Όταν όμως τα ηλεκτρόνια περάσουν το πλέγμα, διασκορπίζονται εκ νέου, γεγονός που κάνει απαραίτητη την παρουσία ενός

ηλεκτρομαγνητικού πεδίου με αρνητικό δυναμικό που θα τα απομακρύνει από τα τοιχώματα του κυλίνδρου. Αυτόν τον ρόλο έχει μια σειρά πηνίων (απόκλισης) στα τοιχώματα, η οποία κατευθύνει τα ηλεκτρόνια προς το κέντρο και τα εστιάζει κατά το δυνατόν στο δείγμα. Ένας άλλος τρόπος εστίασης των ηλεκτρονίων στο δείγμα είναι με ηλεκτρονικούς φακούς.

Όταν η δέσμη των ηλεκτρονίων που ονομάζονται πρωτογενή (primary electrons, PE) προσπέσει στο δείγμα, παρατηρούνται διάφοροι τύποι αλληλεπιδράσεων, καθεμία από τις οποίες μπορεί με την κατάλληλη ανιχνευτική διάταξη να παρέχει πληροφορίες που μαρτυρούν τα χαρακτηριστικά του προς ανάλυση υλικού.

- Υπάρχει η περίπτωση κατά την οποία το δείγμα είναι αρκετά λεπτό ώστε ένα μέρος της δέσμης να το διαπεράσει. Τότε, τα εξερχόμενα κάτωθεν του δείγματος ηλεκτρόνια διακρίνονται: στα διερχόμενα χωρίς να έχουν υποστεί καμιά αλληλεπίδραση (διερχόμενη δέσμη, trespassing electrons - TE), στα ελαστικώς σκεδαζόμενα (περιθλώμενες δέσμες, dispersive electrons - DE) και



Εικόνα 2.15 Η δομή του SEM

στα ανελαστικώς σκεδαζόμενα με απώλειες ενέργειας (energy loss electrons - ELE).

- Εκτός από τα διερχόμενα ηλεκτρόνια, υπάρχουν ομάδες που αλληλεπιδρούν με τα άτομα και εξέρχονται άνωθεν του δείγματος. Όταν τα ηλεκτρόνια σκεδαζονται ελαστικά από τα άτομα, τα δεύτερα απελευθερώνουν ηλεκτρόνια από τη στιβάδα σθένους τους που ονομάζονται δευτερογενή (secondary electrons - SE). Έχουν συνήθως μικρές ενέργειες (0 – 50 eV) και γι' αυτό, μόνο εάν προέρχονται από μια ζώνη βάθους 10 nm από την επιφάνεια του δείγματος, κατορθώνουν να εξέλθουν απ' αυτό και να ανιχνευτούν από το SEM. Καθώς τα πρωτογενή ηλεκτρόνια έχουν μεγάλη κινητική ενέργεια, με συνεχή σκέδαση (με μικρή ή μεγαλύτερη απώλεια ενέργειας) εξέρχονται τελικά από το δείγμα με μεγάλη γωνία και τότε ονομάζονται οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered electrons - BSE). Η άμεση αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με τα άτομα του υλικού συνοδεύεται από εκπομπή μαλακών και σκληρών ακτίνων-X (μεγάλου και μικρού μήκους κύματος) με συνεχές φάσμα (CX-rays). Η ταυτότητα του υλικού μπορεί να αποκαλυφθεί όταν κατά τη διέγερση των ατόμων αποβάλλεται ηλεκτρόνιο εσωτερικής στιβάδας με ταυτόχρονη εκπομπή ακτίνων-X με γραμμικό φάσμα (ChX-rays). Οι ακτίνες X διεγείρουν με της σειρά τους τα άτομα απελευθερώνοντας ηλεκτρόνια από την εξωτερική τους στιβάδα, τα ηλεκτρόνια Auger.[18]

2.4.4 Ηλεκτρική αγωγιμότητα (Electrical conductivity)

Στη θερμοκρασία του περιβάλλοντος οι ημιαγωγοί έχουν σχετικώς μικρή ειδική αγωγιμότητα σ περίπου ίση με $\sigma=1(\Omega m)^{-1}$. Από τον τύπο:

$$\sigma = ne^2\tau_e/m_n^* \quad (2.7)$$

όπου τ_e ο χρόνος ζωής του ηλεκτρονίου και m_n^* η ενεργός μάζα του, συμπεραίνουμε ότι οι ημιαγωγοί έχουν πολύ μικρότερη συγκέντρωση φορέων σε σύγκριση με τα μέταλλα. Όταν υπάρχουν ταυτοχρόνως ηλεκτρόνια n και οπές p , η αγωγιμότητα υπολογίζεται ως:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p \quad (2.8)$$

Η μεταβολή της αγωγιμότητας με τη θερμοκρασία είναι με μεγάλη προσέγγιση εκθετική. Αποδεικνύεται ότι στην ενδογενή περιοχή:

$$\sigma = f(T)\exp\left(-\frac{E_g}{2KT}\right) \quad (2.9)$$

όπου η $f(T)$ εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Άρα σχεδιάζοντας το $\ln\sigma$ συναρτήσεως του $1/T$ προσδιορίζουμε την ενέργεια E_g από την κλίση της ευθείας. Οι διαφορές μεταξύ ημιαγωγών (με την ίδια συγκέντρωση φορέων) προέρχονται από τη διαφορά της ενεργού μάζας και της ευκινησίας. Στον πίνακα 2.1 δίνονται μερικές τυπικές τιμές χαρακτηριστικών μεγεθών για τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος ($T=293K$).[19]

Πίνακας 2.1		
	Μέταλλα	Ημιαγωγοί
Ειδική αγωγιμότητα	$\sigma=10^7(\Omega m)^{-1}$	$\sigma = 1(\Omega m)^{-1}$
Συγκέντρωση φορέων	$n = 5 * 10^{23}m^{-3}$	$n = 10^{15} - 10^{21}m^{-3}$

2.4.5 Θερμική αγωγιμότητα (Thermal conductivity)

Η θερμότητα στα στερεά υλικά μεταφέρεται τόσο με πλεγματικές ταλαντώσεις (φωνόνια) όσο και με ελεύθερα ηλεκτρόνια. Σε κάθε ένα από αυτούς τους μηχανισμούς αντιστοιχίζεται μια θερμική αγωγιμότητα, και η συνολική αγωγιμότητα είναι το άθροισμα των δύο συνεισφορών, ή

$$k = k_l + k_e \quad (2.10)$$

όπου k_l και k_e αναπαριστούν τις θερμικές αγωγιμότητες των ταλαντώσεων πλέγματος και των ηλεκτρονίων. Συνήθως κυρίαρχη είναι μία από τις δύο. Η θερμική ενέργεια που σχετίζεται με τα φωνόνια ή κύματα πλέγματος μεταφέρεται στη διεύθυνση της κίνησης τους. Η συνεισφορά k_l απορρέει από μια συνολική κίνηση των φωνονίων από υψηλής σε χαμηλής θερμοκρασίας περιοχές ενός σώματος μεταξύ των οποίων υπάρχει θερμοκρασιακή βαθμίδα.

Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια (ή ηλεκτρόνια αγωγιμότητας) συμμετέχουν στην ηλεκτρονιακή αγωγή θερμότητας. Στα ελεύθερα ηλεκτρόνια μιας θερμικής περιοχής μιας θερμής περιοχής του δοκιμίου έχει μεταδοθεί μια αύξηση στην κινητική ενέργεια. Στη συνέχεια, αυτά μετακινούνται σε ψυχρότερες περιοχές όπου μέρος της κινητικής ενέργειας στα άτομα (ως ενέργεια ταλάντωσης) ως συνέπεια των συγκρούσεων με φωνόνια ή με άλλες ατέλειες εντός του κρυστάλλου. Η σχετική συνεισφορά του k_e στη συνολική θερμική αγωγιμότητα αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης της συγκέντρωσης των ελεύθερων ηλεκτρονίων, καθώς περισσότερα ηλεκτρόνια είναι διαθέσιμα να συμμετάσχουν σε αυτή τη διαδικασία θερμότητας.

Στα μέταλλα υψηλής καθαρότητας, ο ηλεκτρονιακός μηχανισμός της μεταφοράς θερμότητας είναι πολύ πιο αποδοτικός από τη φωνονική συνεισφορά επειδή τα ηλεκτρόνια δεν σκεδάζονται τόσο εύκολα όσο τα φωνόνια και έχουν υψηλότερες ταχύτητες. Επιπλέον, τα μέταλλα είναι εξαιρετικά καλοί αγωγοί θερμότητας εξαιτίας του μεγάλου αριθμού ελεύθερων ηλεκτρονίων τα οποία συμμετέχουν στην αγωγή θερμότητας. Οι τιμές αγωγιμότητας ορισμένων κοινών υλικών δίνονται στον πίνακα 2.2. Γενικώς, οι τιμές κυμαίνονται μεταξύ περίπου 20 και 400 W/m-K.

Πίνακας 2.2	
Υλικά	Αγωγιμότητα (W/m-°C), T=25°C
Αέρας	0,024
Αλουμίνιο	250,000
Τσιμέντο	1,050
Γυαλί	1,050
Χρυσός	310,000
Νικέλιο	91,000
Χαρτί	0,050
Τεφλόν	0,250
PVC	0,250
Νερό	0,190
Ατσάλι	0,580
Ξύλο	0,130
Ασήμι	429,000
Χαλκός	401,000

Δεδομένου ότι τα ελεύθερα ηλεκτρόνια στα καθαρά μέταλλα είναι υπεύθυνα τόσο για τη θερμική αγωγή, θεωρητικές μελέτες προτείνουν ότι οι δύο αγωγιμότητες θα πρέπει να συσχετίζεται συσχετίζονται σύμφωνα με το νόμο των Wiedemann-Franz:

$$L = \frac{k}{\sigma T} \quad (2.11)$$

όπου σ είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, T είναι η απόλυτη θερμοκρασία και L μια σταθερά. Η θεωρητική τιμή του $L=2,44 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot W/K^2$, θα έπρεπε να είναι ανεξάρτητη της θερμοκρασίας και η ίδια για όλα τα μέταλλα εάν η θερμική ενέργεια μεταφερόταν αποκλειστικά από ελεύθερα ηλεκτρόνια.[20]

2.4.6 Συντελεστής Seebeck (Seebeck coefficient)

Ο συντελεστής Seebeck (Seebeck coefficient)-γνωστός και ως θερμοηλεκτρική ισχύς (thermoelectric power) ή θερμοηλεκτρική ευαισθησία (thermoelectric sensitivity)-ενός υλικού εκφράζει την επαγόμενη θερμοηλεκτρική τάση που εμφανίζεται κατά μήκος του υλικού αυτού λόγω της διαφοράς θερμοκρασίας που εμφανίζεται στα άκρα του. Οι μονάδες του συντελεστή Seebeck στο S.I. είναι V/K, αλλά πιο «βολική» μονάδα μέτρησης που συνήθως συναντάμε και στην βιβλιογραφία είναι τα $\mu V/K$.

Ο συντελεστής Seebeck μπορεί να πάρει θετικές αλλά και αρνητικές τιμές. Αρνητικό συντελεστής Seebeck συναντάμε όταν έχουμε πλεόνασμα αρνητικών φορέων στο υλικό μας, όπως ηλεκτρόνια, ενώ θετικό συντελεστή Seebeck συναντάμε όταν υπάρχει πλεόνασμα θετικών φορέων, όπως οπές. Συνεπώς, με λίγα λόγια αρνητικός συντελεστής Seebeck συνεπάγεται την ύπαρξη ημιαγωγού n τύπου (n-type semiconductor), ενώ θετικός συντελεστής συνεπάγεται την ύπαρξη ημιαγωγού p τύπου (p-type semiconductor). [21],[22]

2.5 Βιβλιογραφικές αναφορές

- [1] Παναγιώτης Γ. Χατζηδάκης, Ανάλυση λειτουργίας θερμοηλεκτρικών στοιχείων-Απομάστευση μέγιστης ισχύος (Διπλωματική Εργασία), 2012
- [2],[3] Δασκαλόπουλος Κ., Χατζηπαραδείσης Γ., Θερμοκρασιακή κατανομή των στοιχείων της εξάτμισης και χρήση θερμοηλεκτρικής διάταξης για ανάκτηση απορριπτόμενης θερμότητας από βενζινοκινητήρα αυτοκινήτου
- [4] Terry M. Tritt, Recent Trends in Thermoelectric Materials
- [5],[6] <http://www.eng.ucy.ac.cy>, Θερμοηλεκτρισμός, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://www.eng.ucy.ac.cy/kyratsi/thermoelectrics/thermo_phe.html
- [7] J. Fleurial, T. Caillat and A. Boroshchevsky, Skutterudites: An update, XVI International Conference on thermoelectrics, Dresden, Germany, 1997
- [8] Jason E. Douglas, Christina S. Birkel, Nisha Verma, Victoria M. Miller, Mao-Sheng Miao, Galen D. Stucky, Tresa M Pollock, Ram Seshadri, Phase stability and property evolution of biphasic Ti-Ni-Sn alloys for use in thermoelectric properties, Journal of applied physics 115.2014
- [9] <https://en.wikipedia.org>, Heusler alloys, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: https://en.wikipedia.org/wiki/Heusler_alloy
- [10] Clotilde Boulanger, Thermoelectric Material Electroplating: A Historical Review, Journal of ELECTRONIC MATERIALS, 2010
- [11] Χρυσανθόπουλος-Δάλλας Θ. Ντίνος, Θερμοηλεκτρικές Γεννήτριες στα Φωτοβολταϊκά και την Αυτοβιομηχανία (Διπλωματική Εργασία), 2015
- [12] Terry M. Tritt, M. A. Subramanian, Thermoelectric Materials, phenomena, and applications: A Bird's Eye view, MRS Bulletin, 2006
- [13] <https://el.wikipedia.org>, Μικροκύματα, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B9%CE%BA%CF%81%CE%BF%CE%BA%CF%8D%CE%BC%CE%B1%CF%84%CE%B1>
- [14] Παναγιώτη Α. Βαρώτσου, Καίσαρος Δ. Αλεξόπουλου, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Εκδόσεις Σαββάλας, σελ. 116-118
- [15] Joung, Freedman, Πανεπιστημιακή Φυσική Τόμος Β, Εκδόσεις Παπαζήση, σελ.936
- [16] Ευάγγελος Γεωργίου, Ιατρική Φυσική, Εκδόσεις Πασχαλίδης, σελ. 84-90
- [17] Παναγιώτη Α. Βαρώτσου, Καίσαρος Δ. Αλεξόπουλου, Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Εκδόσεις Σαββάλας, σελ. 47-48
- [18] Αυλωνίτη Λυδία, Μελέτη με φυσικοχημικές τεχνικές –XRD,μ-XRF,SEM-EDS- της κεραμικής του Νεολιθικού οικισμού στον Μακρύγιαλο Πιερίας (Διπλωματική Εργασία), 2010
- [19] Γ. Π. Τριμπέρης, Φυσική Ημιαγωγών, Εκδόσεις Liberal Books
- [20] William D. Callister, Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών, Εκδόσεις Τζιόλα, σελ. 817
- [21] <http://www.eng.ucy.ac.cy/>, Μετρήσεις θερμοηλεκτρικών ιδιοτήτων , Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: http://www.eng.ucy.ac.cy/kyratsi/thermoelectrics/count_velti_idiotiton.html
- [22] <https://en.wikipedia.org>, Seebeck coefficient, Διαθέσιμο στην ιστοσελίδα: https://en.wikipedia.org/wiki/Seebeck_coefficient

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Μεθοδολογία παρασκευής υλικών

Τα κράματα που μελετήθηκαν στη παρούσα πτυχιακή εργασία ετοιμάστηκαν από καθαρά μέταλλα (Cobalt (99,8% Sigma-Aldrich), Antimony (99,5% Sigma-Aldrich)). Η παρασκευή των οποίων έγινε με δύο μεθόδους.

Πρώτη μέθοδος: Άλεση, Πυροσυσσωμάτωση

Αρχικά, έγινε η ζύγιση των δύο μετάλλων με ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων σύμφωνα με την στοιχειομετρία 1 προς 3 (CoSb_3). Έπειτα τα υλικά μας τοποθετήθηκαν σε έναν πλανητικό μύλο της Fritsch (Fritsch PQ-N04) με ανοξειδωτα μεταλλικά σφαιρίδια για 2 ώρες προκειμένου να γίνει η άλεση όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1 Πλανητικός μύλος Fritsch PQ-N04

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε η πυροσυσσωμάτωση (AMEN Technologies' Compact Sintering System, εικόνα 3.2), τα υλικά μας τοποθετήθηκαν σε κυλινδρικό δοχείο γραφίτη διαμέτρου 15 χιλιοστών (~7gr το κάθε δείγμα), αφού πρώτα είχαμε καλύψει το εσωτερικό του κυλίνδρου με φύλλο γραφίτη για να μην υπάρξει αλληλεπίδραση των τοιχωμάτων του κυλίνδρου με το δείγμα μας.



Εικόνα 3.2 Κυλινδρικό δοχείο γραφίτη, AMEN Technologies' Compact Sintering System

Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται αναλυτικά η ονομασία των δειγμάτων, η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η πυροσυσσωμάτωση, η δύναμη που ασκήθηκε στο πιστόνι του γραφίτη και τέλος ο συνολικός χρόνος παραμονής του δείγματος στο σύστημα πυροσυσσωμάτωσης.

Πίνακας 3.1			
Ονομασία δείγματος	Θερμοκρασία T(°C)	Δύναμη (KN)	Χρόνος (min)
BM5	580	9	5
BM6	600	9	6
BM7	550	9	8
BM8	550	9	6
BM9	580	9	8

Δεύτερη μέθοδος: Άλεση, μικροκύματα, πυροσυσσωμάτωση

Όπως και στην πρώτη μέθοδο έτσι και εδώ τα υλικά μας τοποθετήθηκαν στον πλανητικό μύλο της Fritsch με ανοξειδωτα μεταλλικά σφαιρίδια για 2 ώρες προκειμένου να γίνει η άλεση αφού πρώτα είχε πραγματοποιηθεί η ζύγισή τους με στοιχειομετρία 1 προς 3. Στην συνέχεια τα υλικά μας τοποθετήθηκαν σε κυλινδρική μεταλλική μήτρα (pressing die) διαμέτρου 3 χιλιοστών ανά 3 γραμμάρια το κάθε δείγμα έτσι ώστε να πάρουν την απαιτούμενη κυλινδρική δομή (εικόνα 3.3). Οι κύλινδροι εισήλθαν σε σωλήνα χαλαζία (quartz tube) ανά τριάδες και με την βοήθεια αντλίας (HV pump system PT-50) σφραγίστηκαν υπό κενό (εικόνα 3.4).



Εικόνα 3.3 Κυλινδρική μήτρα



Εικόνα 3.4 HV pump system PT-50

Έπειτα, οι σωλήνες χαλαζία εγκαταστάθηκαν σε πυρίμαχα τούβλα και καλύφθηκαν με οξείδιο του χαλκού (Copper oxide (98% Sigma-Aldrich)) έτσι ώστε να μπουν στον φούρνο μικροκυμάτων (Panasonic NE-1856, εικόνα 3.5), εκεί τα δείγματα παρέμειναν για συνολικά 14 λεπτά (4 λεπτά στα 900 watt-10 λεπτά στα 450 watt).



Εικόνα 3.5 Panasonic NE-1856

Τα δείγματα με το που ολοκληρώθηκε η διαδικασία του ψησίματος βγήκαν από κάλυμμα του διοξειδίου του χαλκού και τα αφήσαμε να κρυώσουν σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολούθως, τα δείγματα εισήλθαν σε μεταλλικό δοχείο με ανοξείδωτα μεταλλικά σφαιρίδια και πραγματοποιήθηκε άλεση σε μύλο άλεσης υψηλής ενέργειας (Spex-8000, εικόνα 3.6).



Εικόνα 3.6 Spex-8000

Αφού τα δείγματα έγιναν σκόνη, ακολούθησε η πυροσυσσωμάτωση όπως περιγράφηκε παραπάνω. Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται αναλυτικά η ονομασία των δειγμάτων, η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η πυροσυσσωμάτωση, η δύναμη που ασκήθηκε στο πιστόνι του γραφίτη και τέλος ο συνολικός χρόνος παραμονής του δείγματος στο σύστημα πυροσυσσωμάτωσης.

Πίνακας 3.2			
Ονομασία δείγματος	Θερμοκρασία T(°C)	Δύναμη (KN)	Χρόνος (min)
MW1	580	9	5
MW2	600	9	6
MW3	550	9	8
MW4	550	9	6
MW5	580	9	8

3.2 Χαρακτηρισμός υλικών

Περίθλαση Ακτίνων Χ (X-Ray diffraction)-Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

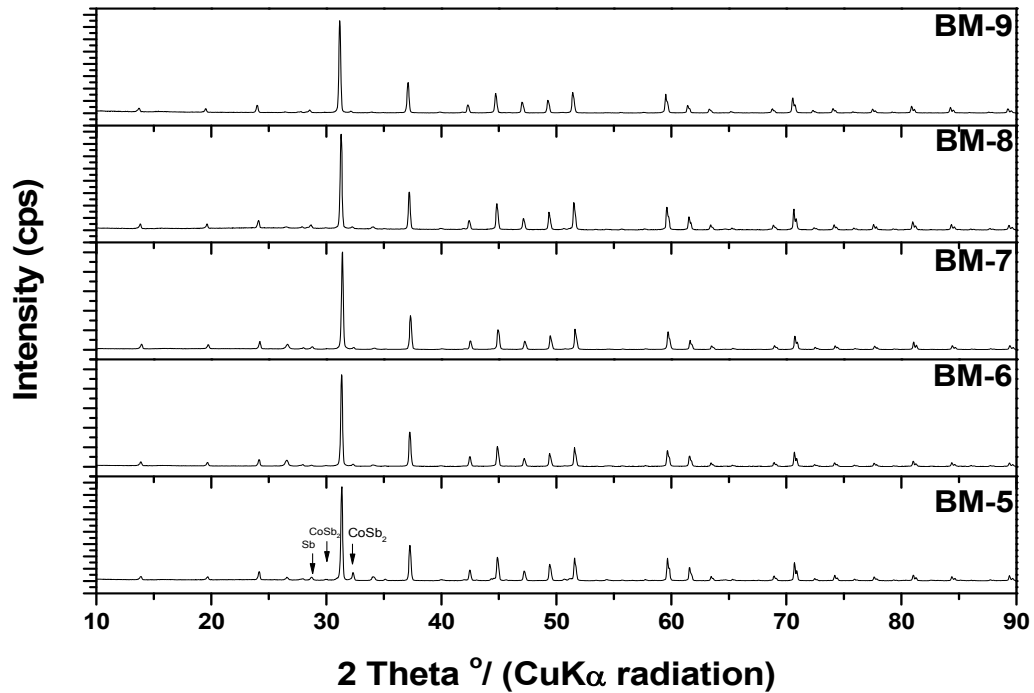
Για να μελετηθεί η κρυσταλλική δομή των ενώσεων καθώς και οι παράμετροι του πλέγματος χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση ακτίνων Χ (Seifert 3003 TT, Siemens XD-500) με ακτίνα χαλκού (Cu-K_α , $\lambda=1.54059 \text{ \AA}$) στα 40 kV και 30 mA. Ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής δομής και η ταυτοποίηση των διαγραμμάτων Χ έγινε με ανάλυση Rietveld με τη χρήση του λογισμικού RIETICA.

Επιπλέον, για να γίνει περισσότερο αντιληπτή η μικροδομή των δειγμάτων που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκε υψηλής ανάλυσης Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Phenom ProX, εικόνα 3.7), τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στις παρακάτω εικόνες. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την ανάλυση των εικόνων SEM έρχονται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων Χ.

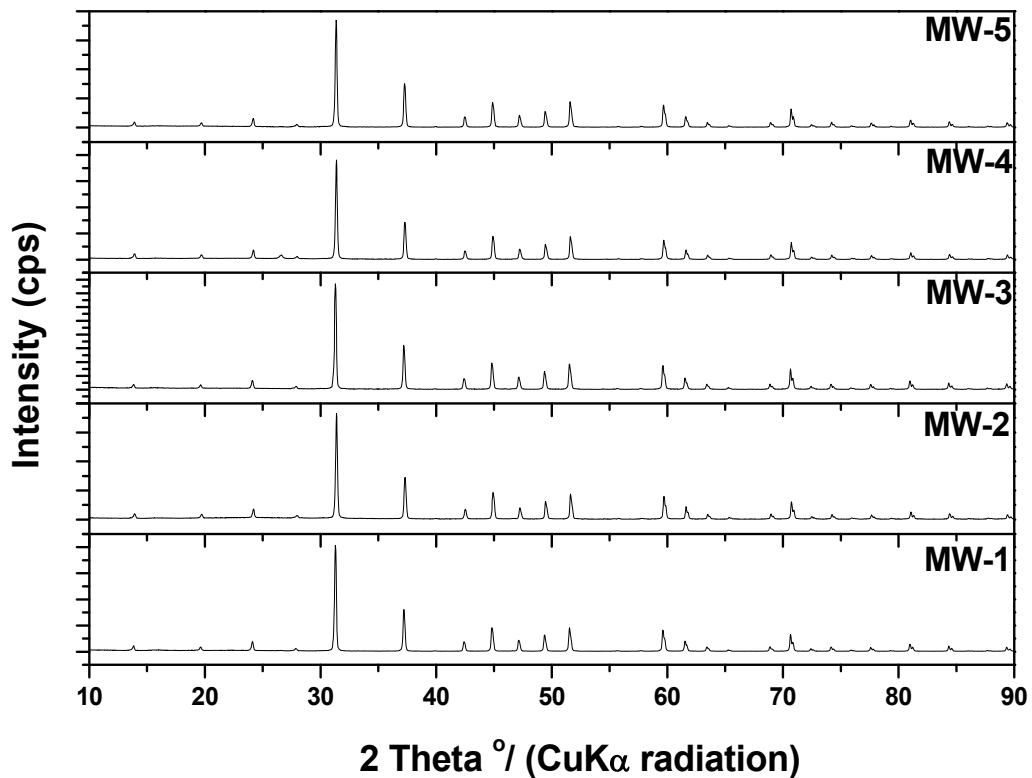


Εικόνα 3.7 Phenom ProX

Αρχικά παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα των ακτίνων Χ των δειγμάτων που παρασκευάστηκαν με τις δύο διαφορετικές μεθόδους (εικόνες 3.8,3.9). Στην συνέχεια θα μελετηθεί το κάθε δείγμα ξεχωριστά.



Εικόνα 3.8 Συγκεντρωτικά διαγράμματα ακτίνων X για την πρώτη μέθοδο (Άλεση, πυροσυσσωμάτωση)

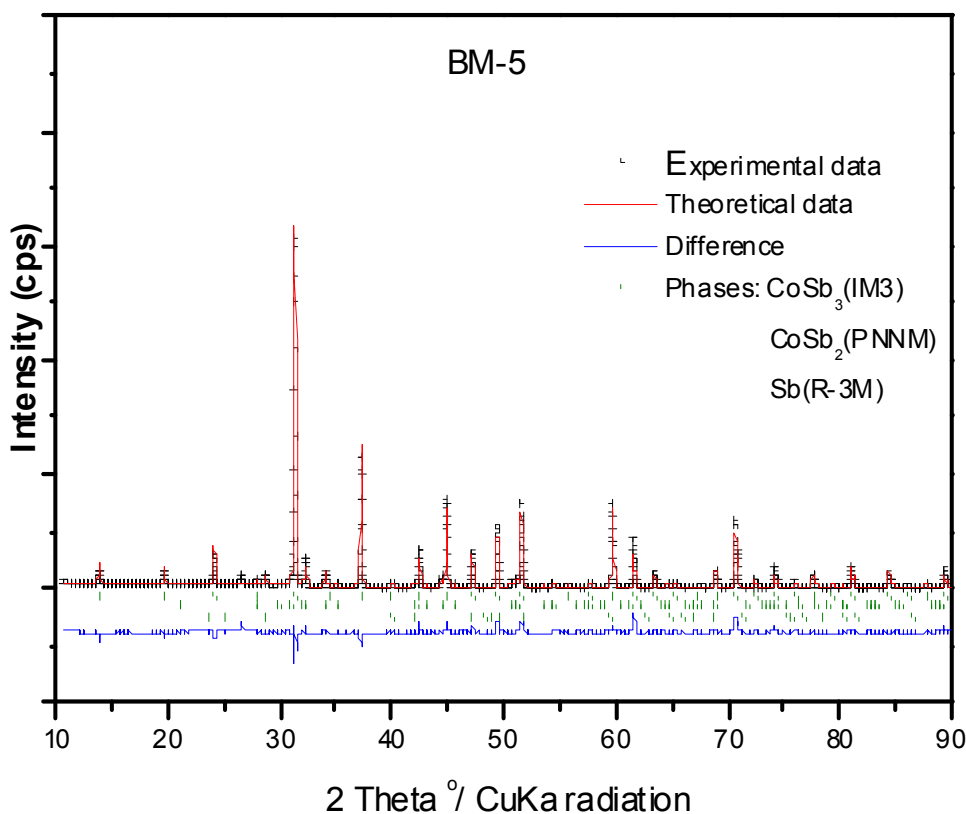


Εικόνα 3.9 Συγκεντρωτικά διαγράμματα ακτίνων X για την δεύτερη μέθοδο (Άλεση, μικροκύματα, πυροσυσσωμάτωση)

1. BM-5

Το πρώτο δείγμα το οποίο μελετήθηκε ήταν το BM-5. Όπως φαίνεται αναλυτικά στον πίνακα 3.1 η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η πυροσυσσωμάτωση ήταν 580 °C, η δύναμη που ασκήθηκε στο πιστόνι του γραφίτη ήταν 9 KN και τέλος ο συνολικός χρόνος παραμονής του δείγματος στο σύστημα πυροσυσσωμάτωσης ήταν 5 λεπτά.

Στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 3.10) παρουσιάζεται το διάγραμμα ακτίνων X ενώ στον Πίνακα 3.3 παρουσιάζονται οι παράμετροι πλέγματος, καθώς και οι παράμετροι που μελετήθηκαν με την ανάλυση Rietveld.



Εικόνα 3.10 Διάγραμμα ακτίνων X του δείγματος BM-5

Πίνακας 3.3			
	CoSb ₃	CoSb ₂	Sb
Παράμετροι πλέγματος (Å)(Lattice parameters)	a=b=c=9.032	a=5.578 b=6.387 c=3.374	a=b=4.304 c=11.305
Weight percentage of phases	87,28%	10,04%	2,68%
R _p	15,51		
R _{wp}	19,47		
R _{exp}	5,94		
R _{Bragg}	14,80	10,58	4,36

Στην εικόνα 3.11 παρουσιάζονται οι εικόνες από την ανάλυση SEM του δείγματος BM-5

Εικόνα 3.11 Ανάλυση SEM του δείγματος BM-5

Τέλος, στον πίνακα 3.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας 3.11 για την ένωση CoSb_3 -BM-5.

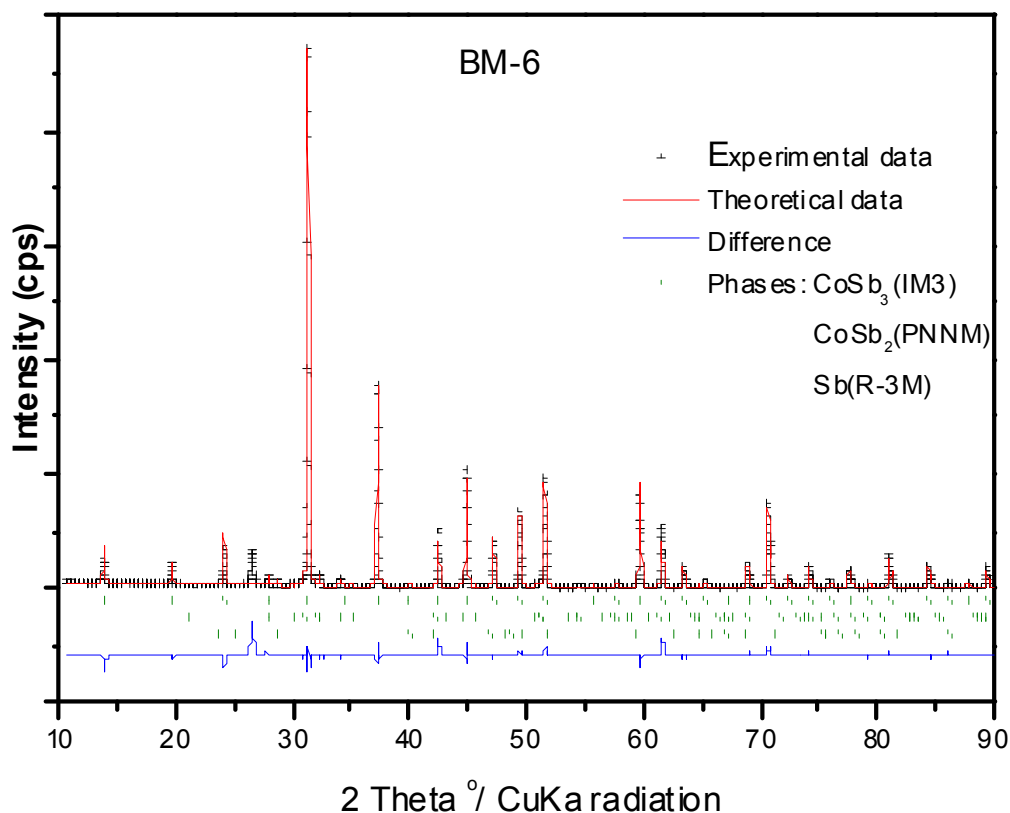
Πίνακας 3.4						
	Region	Spot1	Spot2	Spot3	Spot4	Spot5
Sb	80.3%	76.6%	78.6%	69.2%	74.7%	78%
Co	19.7%	23.4%	21.4%	30.8%	25.3%	22%

Από τις προηγούμενες εικόνες, τόσο της ανάλυσης με ακτίνες X όσο και της ανάλυσης με SEM παρατηρούμε ότι η κύρια φάση του δείγματος είναι η CoSb_3 (87,28%), παρόλα αυτά υπάρχουν και δευτερεύουσες φάσεις όπως CoSb_2 —γεγονός το οποίο επαληθεύεται από στο Spot3 της ανάλυσης SEM-και Sb το οποίο δεν έχει αντιδράσει καθόλου. Από την εικόνα 3.11 καθώς και την ποσοτική ανάλυση EDAX μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι, γενικά στο δείγμα μας υπάρχει μια σχετική ομοιομορφία όσον αφορά την μικροδομή. Παρόλα αυτά υπάρχουν περιοχές στις οποίες παρουσιάζονται κάποιες ανωμαλίες (Spot 1, Spot5), όμως παρατηρούμε ότι ακόμα και αυτά τα σημεία είναι πολύ κοντά στην στοιχειομετρία που επιθυμούμε, δηλαδή 1 προς 3. Τέλος, γνωρίζουμε από την θεωρία ότι οι παράμετροι πλέγματος της κυβικής δομής του CoSb_3 είναι $a=b=c=9.086 \text{ \AA}$, τιμές οι οποίες είναι πολύ κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία εξαγάγαμε, δηλαδή $a=b=c=9.032 \text{ \AA}$.

2. BM-6

Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.1 η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η πυροσυσσώματωση ήταν 600 °C, η δύναμη που ασκήθηκε στο πιστόνι του γραφίτη ήταν 9 KN και τέλος ο συνολικός χρόνος παραμονής του δείγματος στο σύστημα πυροσυσσώματωσης ήταν 6 λεπτά.

Στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 3.12) παρουσιάζεται το διάγραμμα ακτίνων X ενώ στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται οι παράμετροι πλέγματος, καθώς και οι παράμετροι που μελετήθηκαν με την ανάλυση Rietveld.



Εικόνα 3.12 Διάγραμμα ακτίνων X για το δείγμα BM-6

Πίνακας 3.5			
	CoSb ₃	CoSb ₂	Sb
Παράμετροι πλέγματος (Å)(Lattice parameters)	a=b=c=9,032	a=5,577 b=6,385 c=3,372	a=b=4,301 c=11,330
Weight percentage of phases	95,61%	3,70%	0,69%
R _p	11,34		
R _{wp}	18,69		
R _{exp}	5,45		
R _{Bragg}	6,23	6,83	3,76

Στην εικόνα 3.13 παρουσιάζονται οι εικόνες από την ανάλυση SEM του δείγματος BM-6.

Εικόνα 3.13 Ανάλυση SEM του δείγματος BM-6

Στον πίνακα 3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας 3.13 για την ένωση CoSb₃-BM-6.

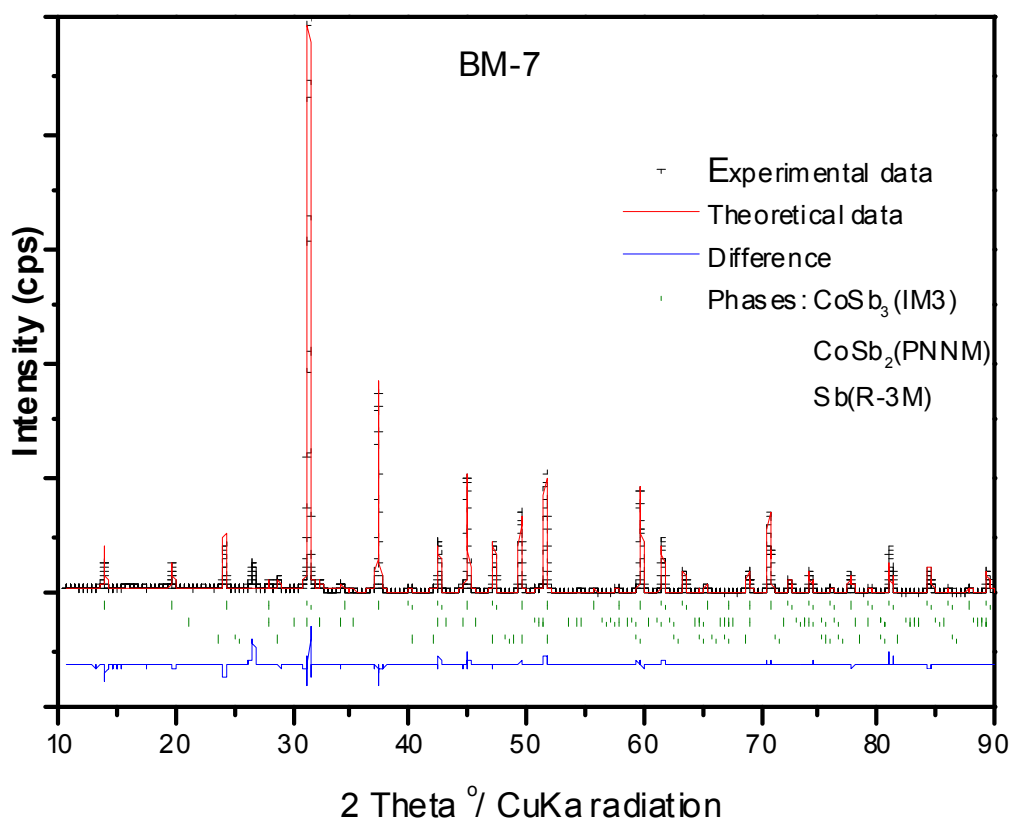
Πίνακας 3.6							
	Region	Spot1	Spot2	Spot3	Spot4	Spot5	Spot6
Sb	77.5%	77.3%	76.4%	77.1%	78.4%	78.2%	78.4%
Co	22.5%	22.7%	23.6%	22.9%	21.6%	21.8%	21.6%

Από τις εικόνες που προηγήθηκαν, τόσο της ανάλυσης με ακτίνες X όσο και της ανάλυσης με SEM παρατηρούμε ότι η κύρια φάση του δείγματος είναι η CoSb₃ με ποσοστό 95,61%, παρόλα αυτά υπάρχουν και δευτερεύουσες φάσεις όπως CoSb₂ και Sb το οποίο δεν αντέδρασε. Από την εικόνα 3.13 δεν είναι ευδιάκριτη η ομοιογένεια του δείγματος μας, όμως από την ποσοτική ανάλυση EDAX μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι, παρά τις ανωμαλίες τις οποίες παρατηρούνται (Spot1-6) τα σημεία αυτά είναι πολύ κοντά στην στοιχειομετρία που επιθυμούμε, δηλαδή 1 προς 3. Σε αντίθεση με την ανάλυση SEM του δείγματος BM-5 εδώ παρατηρούμε ότι υπάρχουν μεγαλύτερα κομμάτια κόκκων (Spot6). Τέλος, γνωρίζουμε από την θεωρία ότι οι παράμετροι πλέγματος της κυβικής δομής του CoSb₃ είναι a=b=c=9.086 Å, τιμές οι οποίες είναι πολύ κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία εξαγάγαμε, δηλαδή a=b=c=9.032 Å.

3. BM-7

Σύμφωνα με πίνακα 3.1 η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η πυροσυσσωμάτωση ήταν 550 °C, η δύναμη που ασκήθηκε στο πιστόνι του γραφίτη ήταν 9 KN και τέλος ο συνολικός χρόνος παραμονής του δείγματος στο σύστημα πυροσυσσωμάτωσης ήταν 8 λεπτά.

Στην εικόνα 3.14 παρουσιάζεται το διάγραμμα ακτίνων X ενώ στον Πίνακα 3.7 παρουσιάζονται οι παράμετροι πλέγματος, καθώς και οι παράμετροι που μελετήθηκαν με την ανάλυση Rietveld



Εικόνα 3.14 Διάγραμμα ακτίνων X για το δείγμα BM-7

Πίνακας 3.7			
	CoSb ₃	CoSb ₂	Sb
Παράμετροι πλέγματος (Å)(Lattice parameters)	a=b=c=9,035	a=5.579 b=6.389 c=3.370	a=b=4.305 c=11.315
Weight percentage of phases	94,80%	3,30%	1,9%
R _p	10,11		
R _{wp}	16,00		
R _{exp}	5,21		
R _{Bragg}	5,52	6,83	5,13

Στην εικόνα 3.15 παρουσιάζονται οι εικόνες από την ανάλυση SEM του δείγματος BM-7.

Εικόνα 3.15 Ανάλυση SEM του δείγματος BM-7

Στον πίνακα 3.8 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας 3.15 για την ένωση CoSb_3 -BM-7.

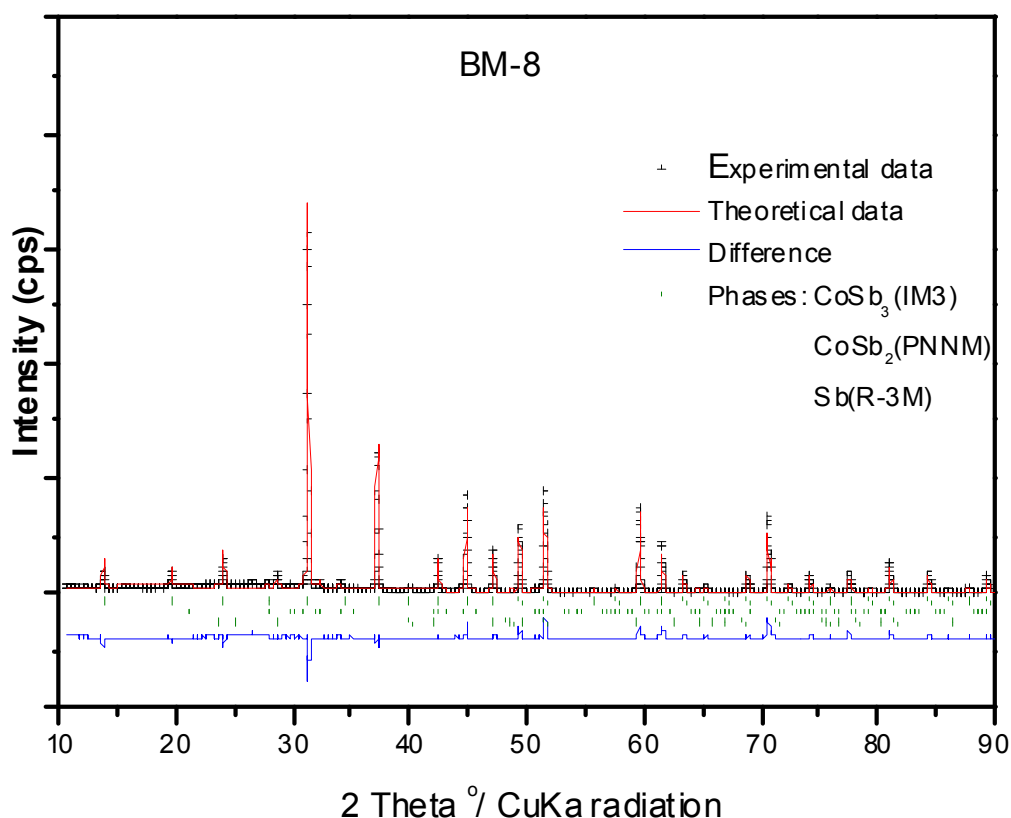
Πίνακας 3.8					
	Region	Spot1	Spot2	Spot3	Spot4
Sb	81.8%	100%	87.3%	79%	79.6%
Co	19.2%	0%	12.7%	21%	20.4%

Από τις εικόνες που προηγήθηκαν, δηλαδή της ανάλυσης με ακτίνες X και της ανάλυσης με SEM παρατηρούμε ότι η κύρια φάση του δείγματος είναι η CoSb_3 με ποσοστό 94,80%, παρόλα αυτά υπάρχουν και δευτερεύουσες φάσεις όπως CoSb_2 και Sb το οποίο δεν αντέδρασε (Spot1). Από την εικόνα 3.15 μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι υπάρχει ομοιογένεια για το δείγμα μας, παρά τις ανωμαλίες τις οποίες παρατηρούνται (Spot1-4). Τέλος, γνωρίζουμε από την θεωρία ότι οι παράμετροι πλέγματος της κυβικής δομής του CoSb_3 είναι $a=b=c=9.086 \text{ \AA}$, τιμές οι οποίες είναι πολύ κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία εξαγάγαμε, δηλαδή $a=b=c=9.035 \text{ \AA}$.

4. BM-8

Όπως φαίνεται αναλυτικά στον πίνακα 3.1 η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η πυροσυσσωμάτωση ήταν 550 °C, η δύναμη που ασκήθηκε στο πιστόνι του γραφίτη ήταν 9 KN και τέλος ο συνολικός χρόνος παραμονής του δείγματος στο σύστημα πυροσυσσωμάτωσης ήταν 6 λεπτά.

Στην παρακάτω εικόνα (εικόνα 3.16) παρουσιάζεται το διάγραμμα ακτίνων X ενώ στον Πίνακα 3.9 παρουσιάζονται οι παράμετροι πλέγματος, καθώς και οι παράμετροι που μελετήθηκαν με την ανάλυση Rietveld.



Εικόνα 3.16 Διάγραμμα ακτίνων X για το δείγμα BM-8

Πίνακας 3.9			
	CoSb ₃	CoSb ₂	Sb
Παράμετροι πλέγματος (Å)(Lattice parameters)	a=b=c=9.031	a=5.573 b=6.387 c=3.372	a=b=4.305 c=11.304
Weight percentage of phases	90,88%	5,05%	4,07%
R _p	14,94		
R _{wp}	17,89		
R _{exp}	5,57		
R _{Bragg}	14,27	8,40	11,93

Στην εικόνα 3.17 παρουσιάζονται οι εικόνες από την ανάλυση SEM του δείγματος BM-8.

Εικόνα 3.17 Ανάλυση SEM για το δείγμα BM-8

Στον πίνακα 3.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας 3.17 για την ένωση CoSb_3 -BM-8.

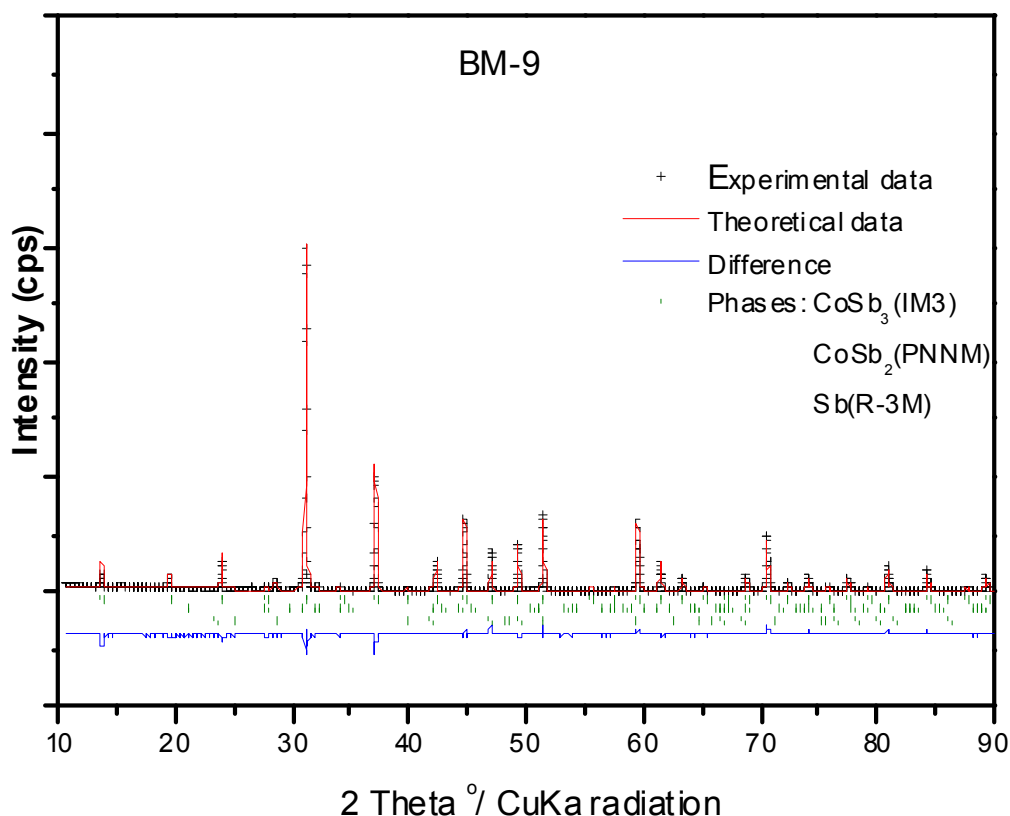
Πίνακας 3.10							
	Region	Spot1	Spot2	Spot3	Spot4	Spot5	Spot6
Sb	79.5%	79.6%	78.9%	76.6%	79.7%	78.8%	78.6%
Co	20.5%	20.4%	21.1%	23.4%	20.3%	21.2%	21.4%

Είναι εμφανές από τους προηγούμενους πίνακες αλλά και από τις προηγούμενες εικόνες που αναφέρονται στο δείγμα BM-8 ότι η κύρια φάση του δείγματος είναι η CoSb_3 με ποσοστό 90,88%. Όπως και στα προηγούμενα δείγματα έτσι και εδώ δεν μπορούσαμε να περιορίσουμε την εμφάνιση δευτερευόντων φάσεων όπως CoSb_2 και Sb. Επιπλέον, παρατηρούνται μεγαλύτερα κομμάτια κόκκων (Spot1, Spot2, Spot4, Spot6). Τέλος, οι παράμετροι πλέγματος της κυβικής δομής του CoSb_3 παρουσιάζουν ελάχιστη απόκλιση από τις τιμές που εμφανίζονται στην θεωρία.

5. BM-9

Όπως φαίνεται στον πίνακα 3.1 η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η πυροσυσσώματωση ήταν 580°C, η δύναμη που ασκήθηκε στο πιστόνι του γραφίτη ήταν 9 KN και τέλος ο συνολικός χρόνος παραμονής του δείγματος στο σύστημα πυροσυσσώματωσης ήταν 8 λεπτά.

Στην εικόνα 3.18 παρουσιάζεται το διάγραμμα ακτίνων X ενώ στον Πίνακα 3.11 παρουσιάζονται οι παράμετροι πλέγματος, καθώς και οι παράμετροι που μελετήθηκαν με την ανάλυση Rietveld



Εικόνα 3.18 Διάγραμμα ακτίνων X για το δείγμα BM-9

Πίνακας 3.11			
	CoSb ₃	CoSb ₂	Sb
Παράμετροι πλέγματος (Å)(Lattice parameters)	a=b=c=9.029	a=5.570 b=6.392 c=3.379	a=b=4.304 c=11.299
Weight percentage of phases	94,29%	2,91%	2,81%
R _p	11,98		
R _{wp}	15,73		
R _{exp}	6,46		
R _{Bragg}	9,57	8,49	3,79

Στην εικόνα 3.19 παρουσιάζονται οι εικόνες από την ανάλυση SEM του δείγματος BM-9.

Εικόνα 3.19 Ανάλυση SEM του δείγματος BM-9

Στον πίνακα 3.12 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης EDAX της εικόνας 3.19 για την ένωση CoSb_3 -BM-9.

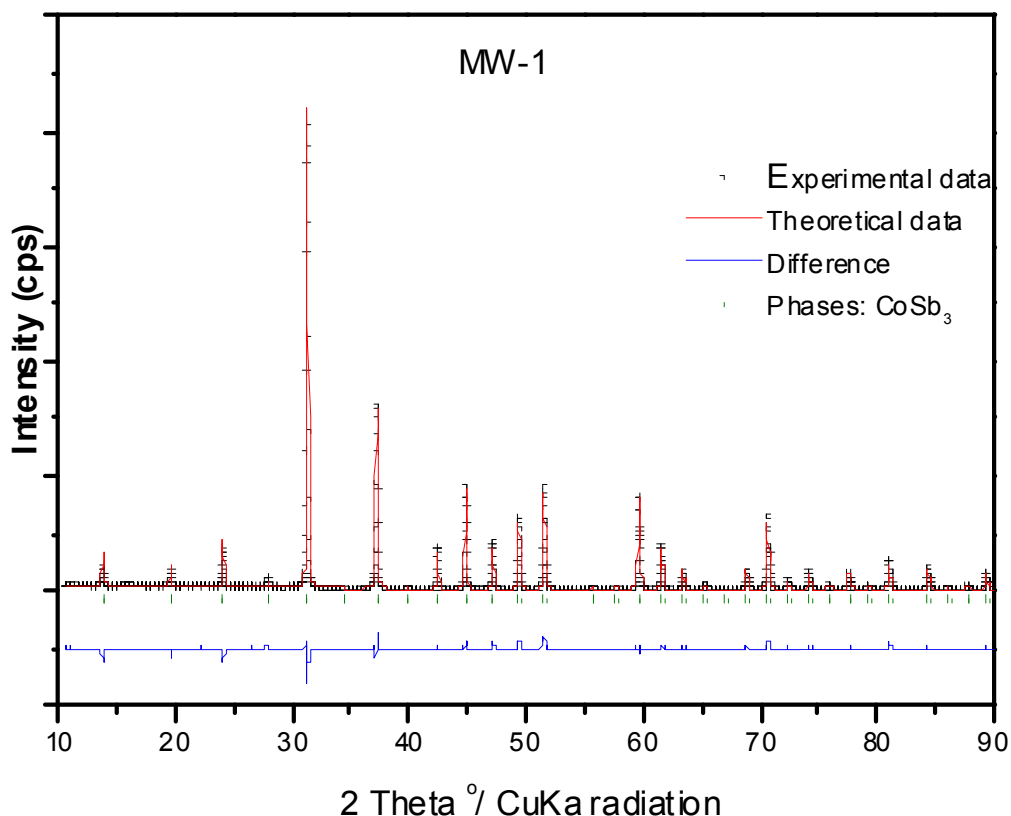
Πίνακας 3.12									
	Region	Spot1	Spot2	Spot3	Spot4	Spot5	Spot6	Spot7	Spot8
Sb	78.5%	77.7%	78.3%	78.4%	78.8%	78.6%	75.2%	78.2%	78.5%
Co	21.5%	22.3%	21.7%	21.6%	21.2%	21.4%	24.8%	21.8%	21.5%

Από τις εικόνες που προηγήθηκαν, δηλαδή της ανάλυσης με ακτίνες X και της ανάλυσης με SEM παρατηρούμε ότι η κύρια φάση του δείγματος είναι η CoSb_3 με ποσοστό 94,29%, παρόλα αυτά υπάρχουν και δευτερεύουσες φάσεις όπως CoSb_2 και Sb το οποίο δεν αντέδρασε. Από την εικόνα 3.19 μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι υπάρχει ομοιογένεια για το δείγμα μας όσο αφορά την μικροδομή. Παρά τις ανωμαλίες τις οποίες εμφανίζονται (Spot1-8), παρατηρούμε ότι και αυτές έχουν στοιχειομετρία πολύ κοντά στο 1 προς 3. Τέλος, γνωρίζουμε από την θεωρία ότι οι παράμετροι πλέγματος της κυβικής δομής του CoSb_3 είναι $a=b=c=9.086 \text{ \AA}$, τιμές οι οποίες είναι πολύ κοντά στα πειραματικά αποτελέσματα τα οποία εξαγάγαμε, δηλαδή $a=b=c=9.029 \text{ \AA}$.

6. MW-1_MW-5

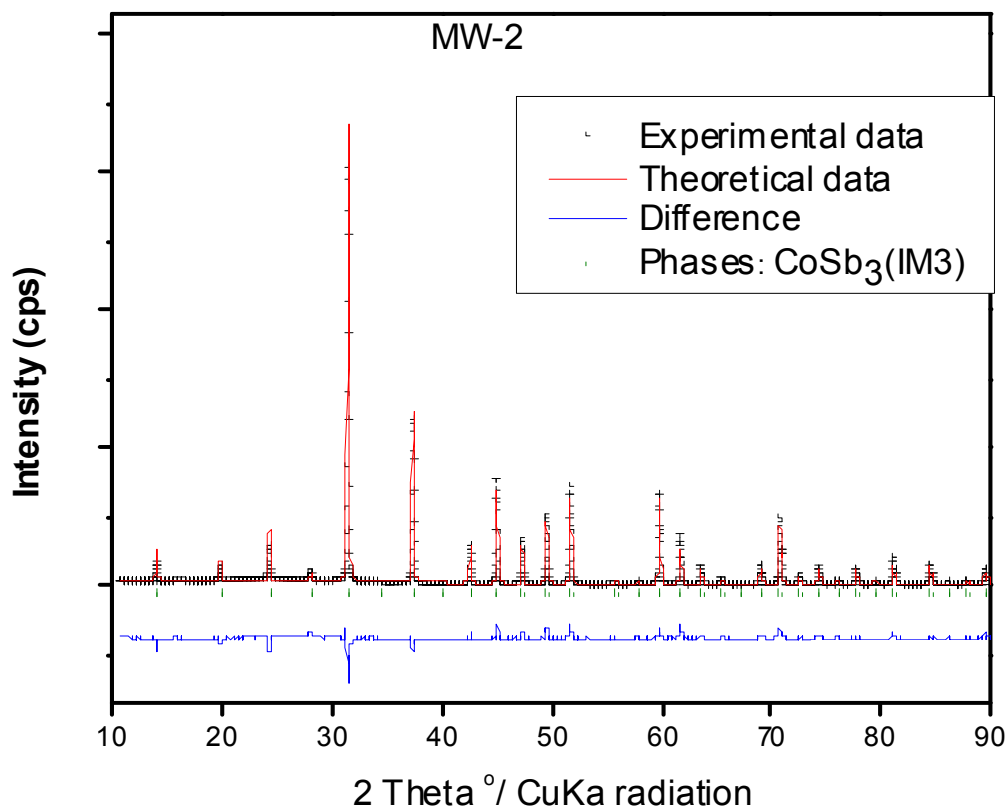
Στον πίνακα 3.2 παρουσιάζονται αναλυτικά η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιήθηκε η πυροσυσσώματωση, η δύναμη που ασκήθηκε στο πιστόνι του γραφίτη και τέλος ο συνολικός χρόνος παραμονής του κάθε δείγματος στο σύστημα πυροσυσσώματωσης.

Στις εικόνες 3.20 έως 3.24 παρουσιάζονται τα διαγράμματα των ακτίνων X για τα δείγματα MW-1 έως MW-5 αντίστοιχα. ενώ στους Πίνακες 3.13 έως 3.17 παρουσιάζονται οι παράμετροι πλέγματος, καθώς και οι παράμετροι που μελετήθηκαν με την ανάλυση Rietveld



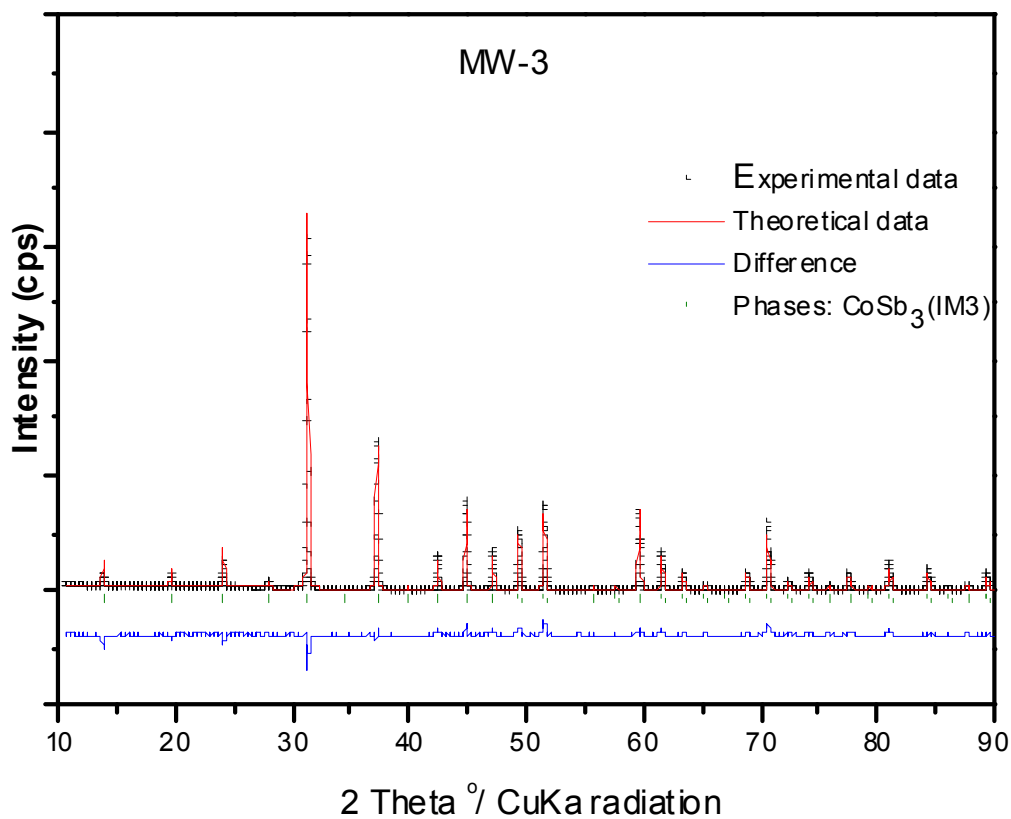
Εικόνα 3.20 Διάγραμμα ακτίνων X για το δείγμα MW-1

Πίνακας 3.13	
	CoSb ₃
Παράμετροι πλέγματος (Å)(Lattice parameters)	a=b=c=9,032
Weight percentage of phases	100%
R _p	10,14
R _{wp}	13,31
R _{exp}	5,50
R _{Bragg}	7,94



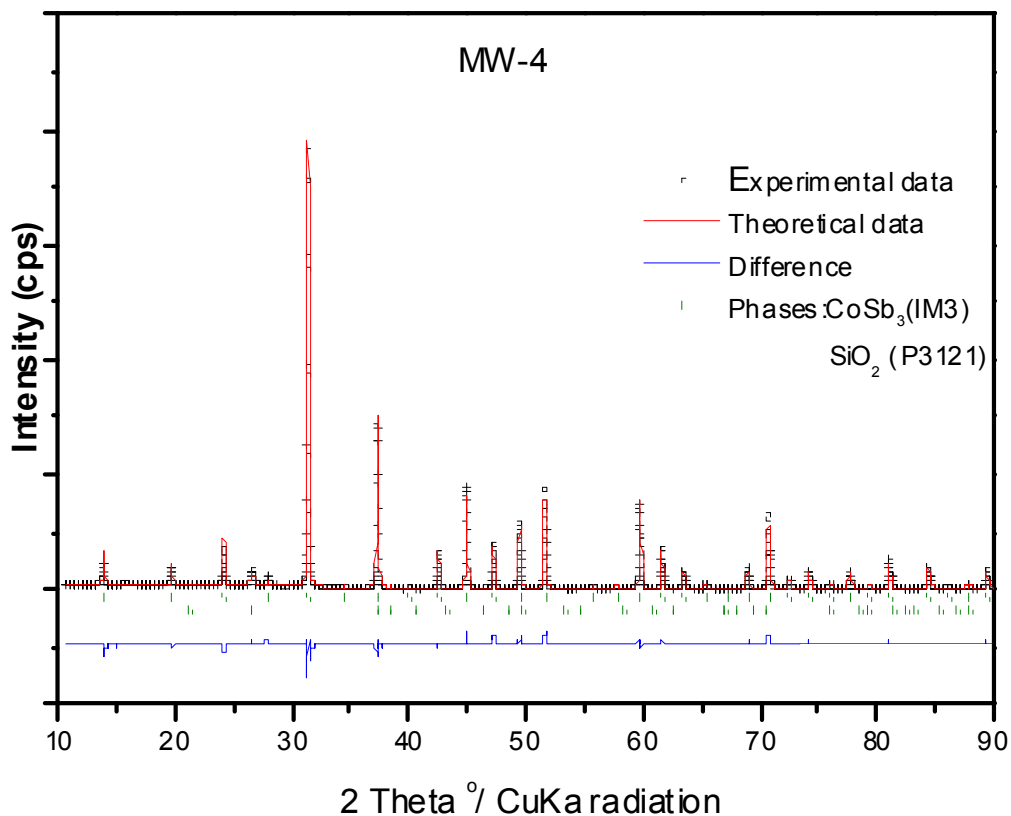
Εικόνα 3.21 Διάγραμμα ακτίνων X για το δείγμα MW-2

Πίνακας 3.14	
	CoSb ₃
Παράμετροι πλέγματος (Å)(Lattice parameters)	a=b=c=9,034
Weight percentage of phases	100%
R _p	13,4
R _{wp}	16,24
R _{exp}	5,46
R _{Bragg}	11,55



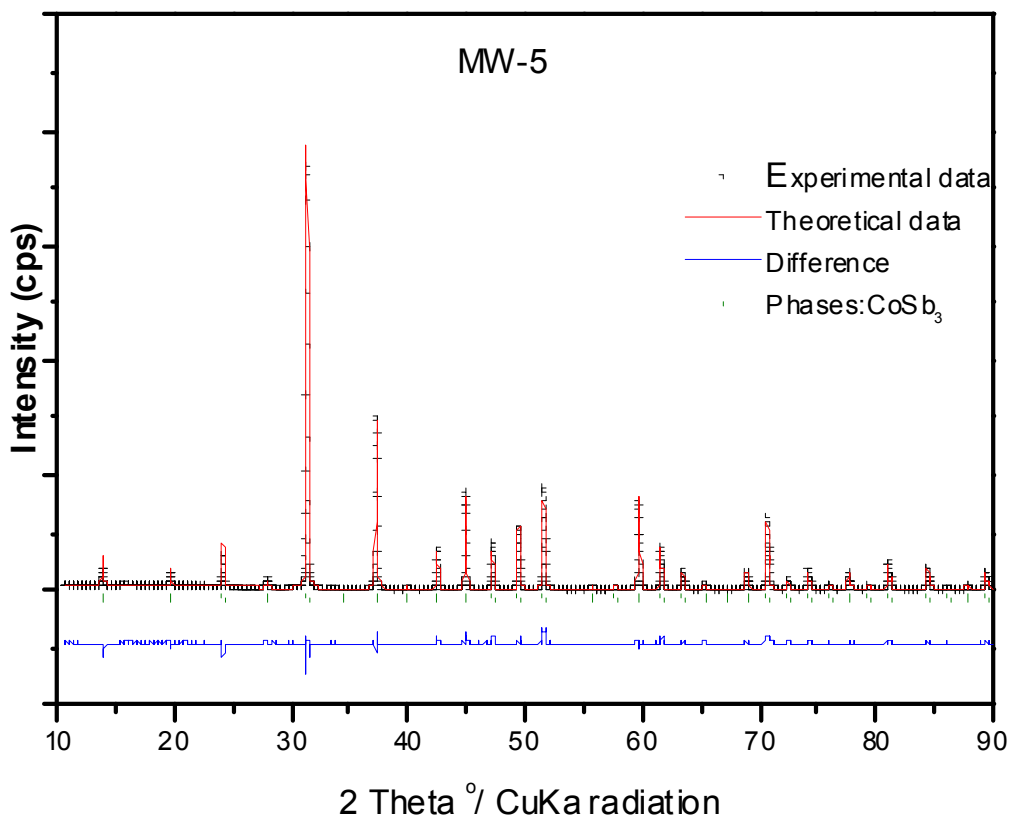
Εικόνα 3.22 Διάγραμμα ακτίνων X για το δείγμα MW-3

Πίνακας 3.15	
	CoSb ₃
Παράμετροι πλέγματος (Å)(Lattice parameters)	a=b=c=9,032
Weight percentage of phases	100%
R _p	12,91
R _{wp}	6,13
R _{exp}	16,44
R _{Bragg}	12,14



Εικόνα 3.23 Διάγραμμα ακτίνων Χ για το δείγμα MW-4

Πίνακας 3.16		
	CoSb ₃	SiO ₂
Παράμετροι πλέγματος (Å)(Lattice parameters)	a=b=c=9.034	a=b=4.833 c=5.647
Weight percentage of phases	90.14%	9.86%
R _p	10.62	
R _{wp}	13.80	
R _{exp}	5.74	
R _{Bragg}	8.05	8.55



Εικόνα 3.24 Διάγραμμα ακτίνων X για το δείγμα MW-5

Πίνακας 3.17	
	CoSb ₃
Παράμετροι πλέγματος (Å)(Lattice parameters)	a=b=c=9.034
Weight percentage of phases	100%
R _p	10.93
R _{wp}	14.69
R _{exp}	5.86
R _{Bragg}	8.58

Στις εικόνες 3.24 έως 3.28 παρουσιάζονται οι εικόνες από την ανάλυση SEM των δειγμάτων MW-1 έως MW-5 αντίστοιχα, ενώ στους πίνακα 3.18 έως 3.22 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης EDAX.

Εικόνα 3.24 Ανάλυση SEM του δείγματος MW-1

Πίνακας 3.18				
	Region	Spot1	Spot2	Spot3
Sb	76.4%	77%	78.6%	78.9%
Co	23.6%	23%	21.4%	21.1%

Εικόνα 3.25 Ανάλυση SEM του δείγματος MW-2

Πίνακας 3.19		
	Region	Spot1
Sb	78.3%	78%
Co	21.7%	22%

Εικόνα 3.26 Ανάλυση SEM του δείγματος MW-3

Πίνακας 3.20				
	Region	Spot1	Spot2	Spot3
Sb	78.7%	78.8%	78.8%	78.9%
Co	21.3%	21.2%	21.2%	21.1%

Εικόνα 3.27 Ανάλυση SEM του δείγματος MW-4

Πίνακας 3.21					
	Region	Spot1	Spot2	Spot3	Spot4
Sb	78.2%	78.4%	79.1%	78.9%	78.6%
Co	21.8%	21.6%	20.9%	21.1%	21.4%

Εικόνα 3.28 Ανάλυση SEM του δείγματος MW-5

Πίνακας 3.22				
	Region	Spot1	Spot2	Spot3
Sb	77.6%	77.6%	78.5%	78.7%
Co	22.4%	22.4%	21.5%	21.3%

Ο λόγος για τον οποίο ο χαρακτηρισμός των δειγμάτων των που παρασκευάστηκαν με την δεύτερη μέθοδο είναι συγκεντρωτικός και όχι μεμονωμένος όπως αυτό συνέβη για την πρώτη μέθοδο είναι διότι, όπως παρατηρούμε σε όλα μας τα δείγματα η κύρια φάση είναι η CoSb_3 με ποσοστό 100%. Μόνο στο δείγμα MW-4 παρατηρείται η δευτερεύουσα φάση SiO_2 με ποσοστό 9,86%, γεγονός το οποίο οφείλεται στο ότι κατά το σπάσιμο του σωλήνα χαλαζία για την απελευθέρωση του δείγματος και την προετοιμασία του για την ανάλυση ακτίνων X ένα μικρό θραύσμα χαλαζία εισχώρησε στο δείγμα μας. Επιπλέον, από την ανάλυση SEM παρουσιάζεται ομοιογένεια στην μικροδομή όλων των δειγμάτων, ακόμα και οι ελάχιστες ανωμαλίες οι οποίες εμφανίζονται είναι πολύ κοντά στην επιθυμητή στοιχειομετρία, δηλαδή 1 προς 3. Τέλος, οι παράμετροι πλέγματος της κυβικής δομής όλων των δειγμάτων είναι περίπου ίσες με αυτές που αναμέναμε από την θεωρία, δηλαδή $a=b=c=9.086 \text{ \AA}$.

3.3 Αποτελέσματα

Προκειμένου να μελετηθούν οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν διατάξεις οι οποίες έχουν κατασκευαστεί στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

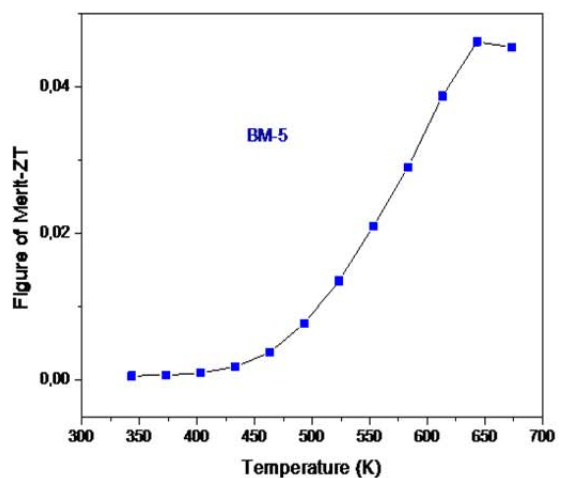
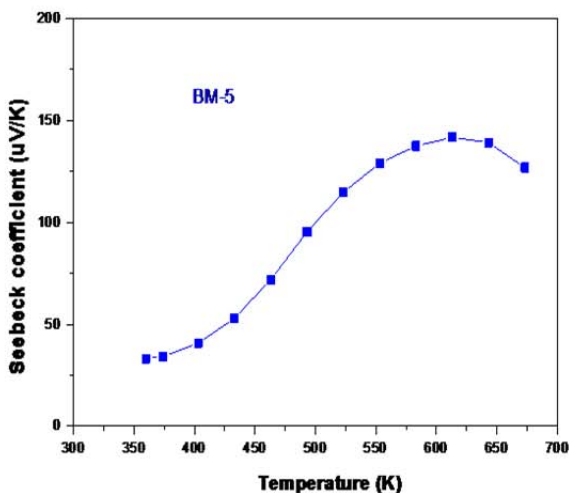
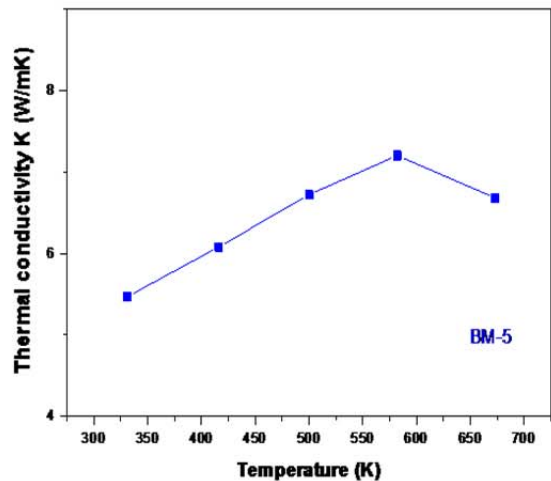
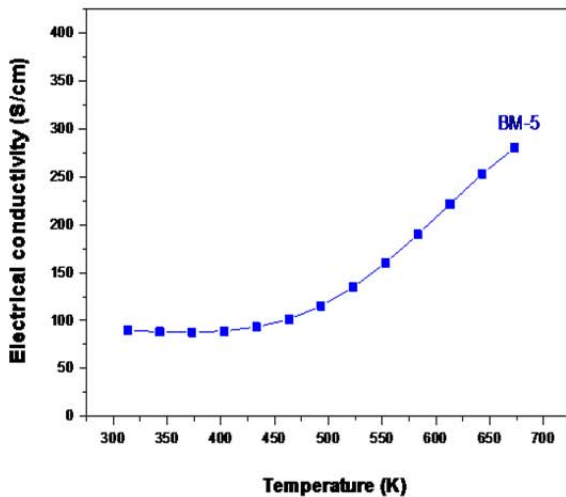
Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες των δειγμάτων (ηλεκτρική αγωγιμότητα, θερμική αγωγιμότητα, συντελεστής Seebeck), καθώς και ο συντελεστής κέρδους (Figure of Merit-ZT). Ο συντελεστής κέρδους υπολογίζεται βάση του ακόλουθου τύπου:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (3.1)$$

Όπου: T=θερμοκρασία, σ=ηλεκτρική αγωγιμότητα, κ=θερμική αγωγιμότητα και S=συντελεστής Seebeck

Αρχικά θα σχολιάσουμε τις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και τον συντελεστή κέρδους για τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την πρώτη μέθοδο παρασκευής, δηλαδή άλεση πυροσυσσωμάτωση.

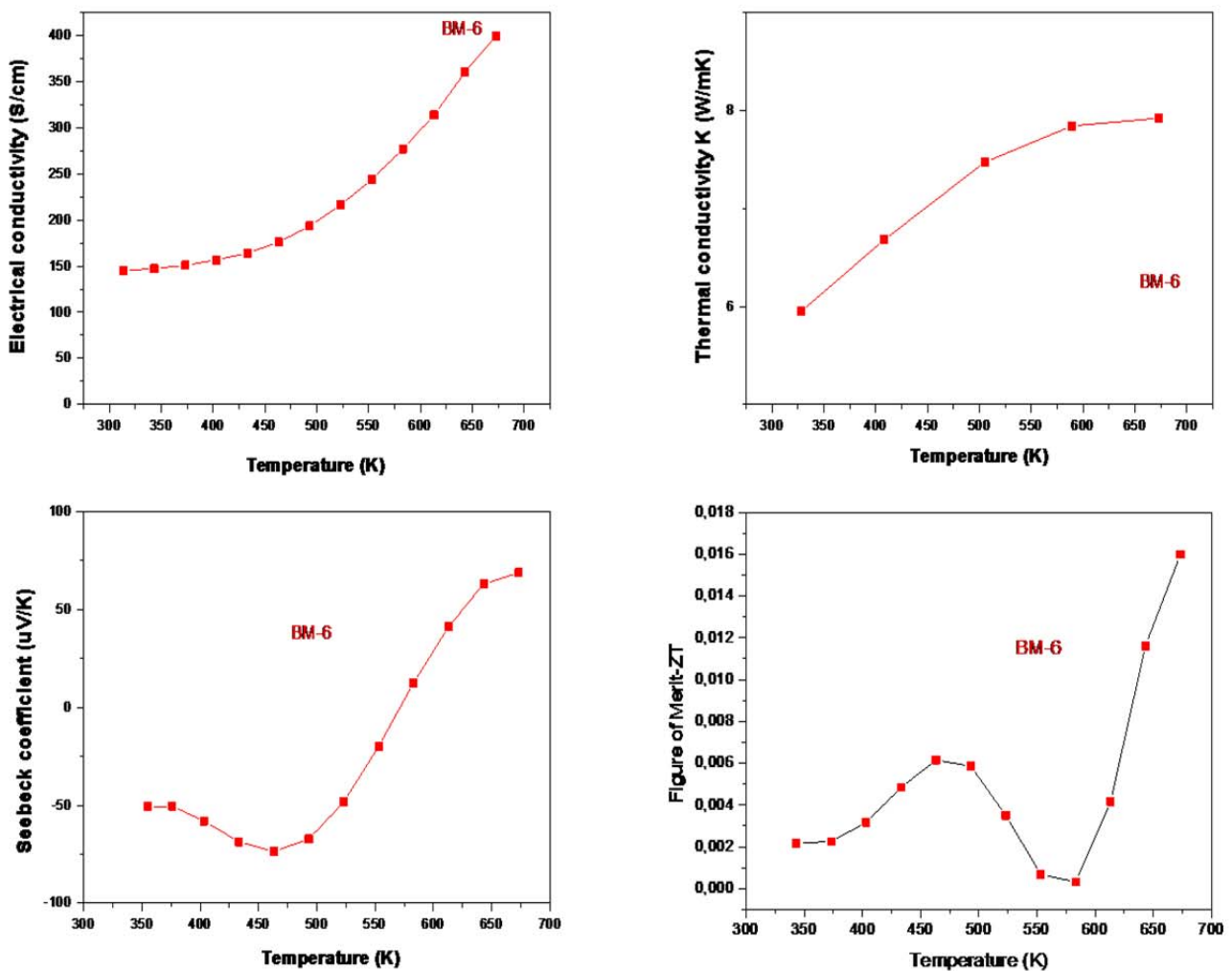
1. BM-5



Εικόνα 3.29 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και συντελεστής κέρδους του δείγματος BM-5

Η εικόνα 3.29 παρουσιάζει τις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες τους δείγματος BM-5, καθώς και τον συντελεστή κέρδους. Παρατηρούμε ότι, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο υποδηλώνει συμπεριφορά ημιαγωγού. Όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα, είναι εμφανές ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρις ότου να παρουσιάσει μέγιστο στους 583 K και έπειτα αρχίζει να μειώνεται. Επίσης παρατηρούμε ότι ο συντελεστής Seebeck παίρνει μόνο θετικές τιμές-δηλαδή πρόκειται για έναν p-type ημιαγωγό- με μέγιστη τιμή τα 150 $\mu\text{V/K}$ στους 625 K. Τέλος, ο συντελεστής κέρδους παρουσιάζει μέγιστη τιμή 0,046 στους 643K. Οι τιμές που αναφέρθηκαν συμφωνούν απόλυτα με την βιβλιογραφία και έρχονται να επαληθεύσουν τα πειραματικά μας αποτελέσματα.

2. BM-6

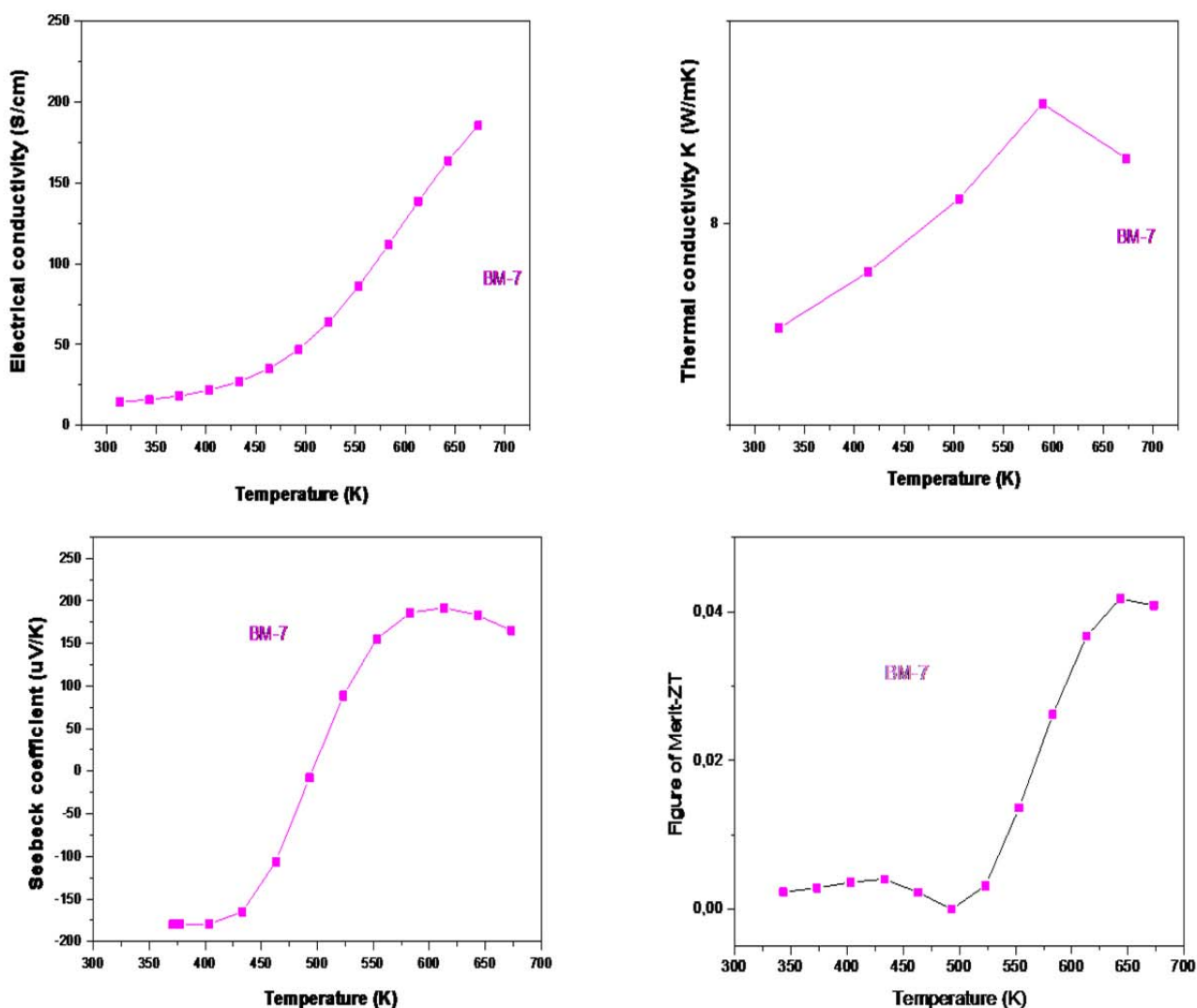


Εικόνα 3.30 Θέρμοηλεκτρικές ιδιότητες και συντελεστής κέρδους του δείγματος **BM-6**

Στην εικόνα 3.30 παρουσιάζονται οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες τους δείγματος BM-6, καθώς και ο συντελεστής κέρδους. Παρατηρούμε ότι, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο υποδηλώνει συμπεριφορά ημιαγωγού. Όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα, είναι εμφανές ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρις ότου να παρουσιάσει μέγιστο στους

674 K. Επίσης παρατηρούμε ότι ο συντελεστής Seebeck παίρνει αρνητικές τιμές για θερμοκρασίες κάτω των 572K -δηλαδή πρόκειται για έναν n-type ημιαγωγό- ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 572K ο συντελεστής Seebeck γίνεται θετικός (p-type ημιαγωγός). Ο λόγος για τον οποίο παρατηρείται το φαινόμενο αυτό, δηλαδή η εναλλαγή πρόσημου του συντελεστή Seebeck είναι ότι, η ευκινησία των οπών είναι πολύ μεγαλύτερη από την ευκινησία των ηλεκτρονίων για το εύρος των θερμοκρασιών μεγαλύτερων από 572 K, όπου η ενδογενής διέγερση ξεκινά. Τέλος, ο συντελεστής κέρδους παρουσιάζει δύο μέγιστα, το πρώτο στους 463K με τιμή 0,007 ενώ το δεύτερο το οποίο είναι και το ολικό μέγιστο στους 673K με τιμή 0,016.

3. BM-7

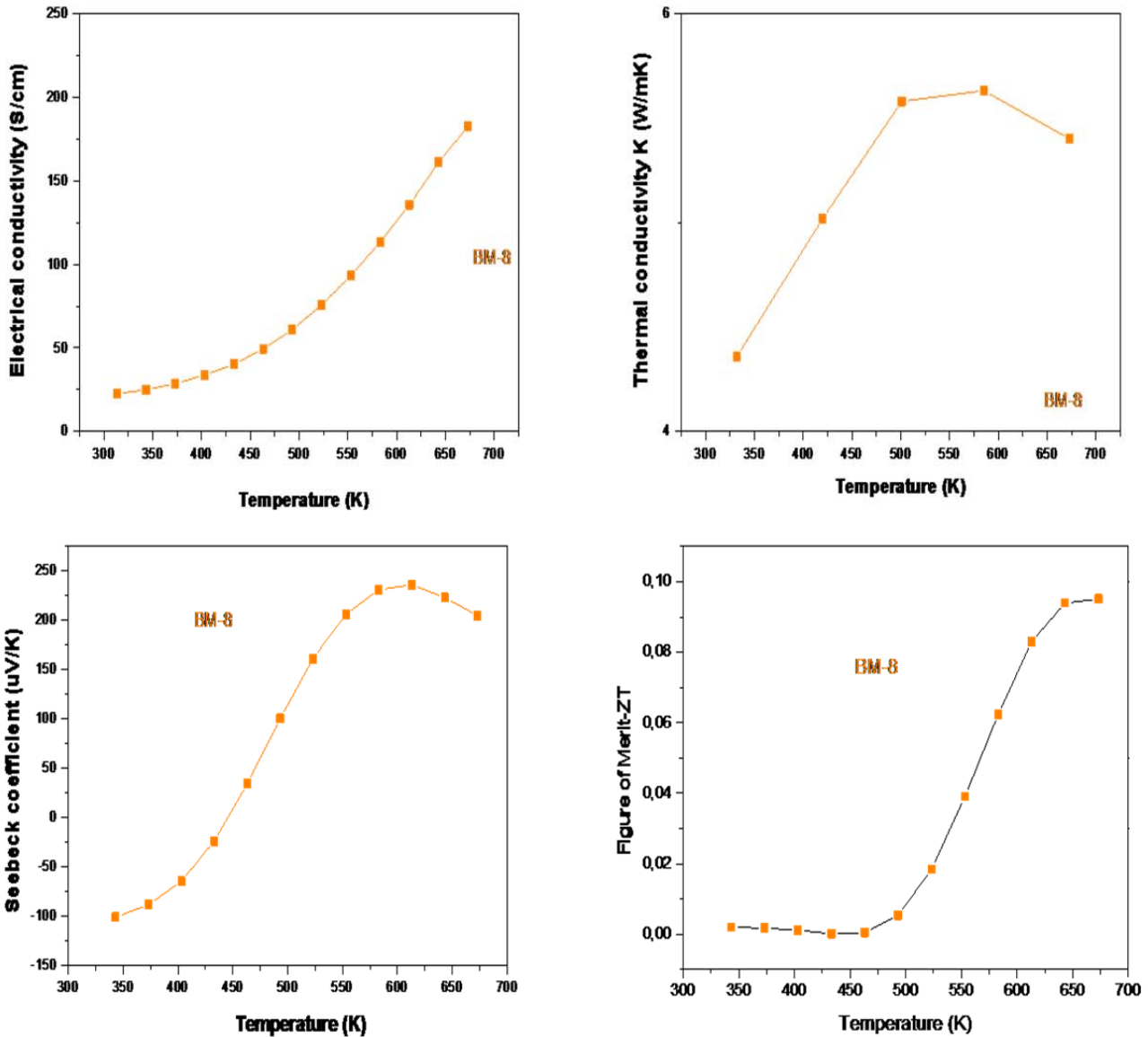


Εικόνα 3.31 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και συντελεστής κέρδους του δείγματος **BM-7**

Στην εικόνα 3.31 παρουσιάζονται οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες τους δείγματος BM-7, καθώς και ο συντελεστής κέρδους. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο υποδηλώνει συμπεριφορά ημιαγωγού. Όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα, είναι εμφανές ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρις ότου να παρουσιάσει μέγιστο στους 589 K και έπειτα αρχίζει να

μειώνεται. Επίσης παρατηρούμε ότι ο συντελεστής Seebeck παίρνει αρνητικές τιμές για θερμοκρασίες κάτω των 495K -δηλαδή πρόκειται για έναν n-type ημιαγωγό- ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 495K ο συντελεστής Seebeck γίνεται θετικός (p-type ημιαγωγός). Ο λόγος για τον οποίο παρατηρείται το φαινόμενο αυτό, δηλαδή η εναλλαγή πρόσημου του συντελεστή Seebeck είναι ότι όπως εξηγήσαμε και προηγουμένως, η ευκινησία των οπών είναι πολύ μεγαλύτερη από την ευκινησία των ηλεκτρονίων για το εύρος των θερμοκρασιών μεγαλύτερων από 572 K, όπου η ενδογενής διέγερση ξεκινά. Τέλος, ο συντελεστής κέρδους παρουσιάζει μέγιστη τιμή 0,042 στους 673K.

4. BM-8

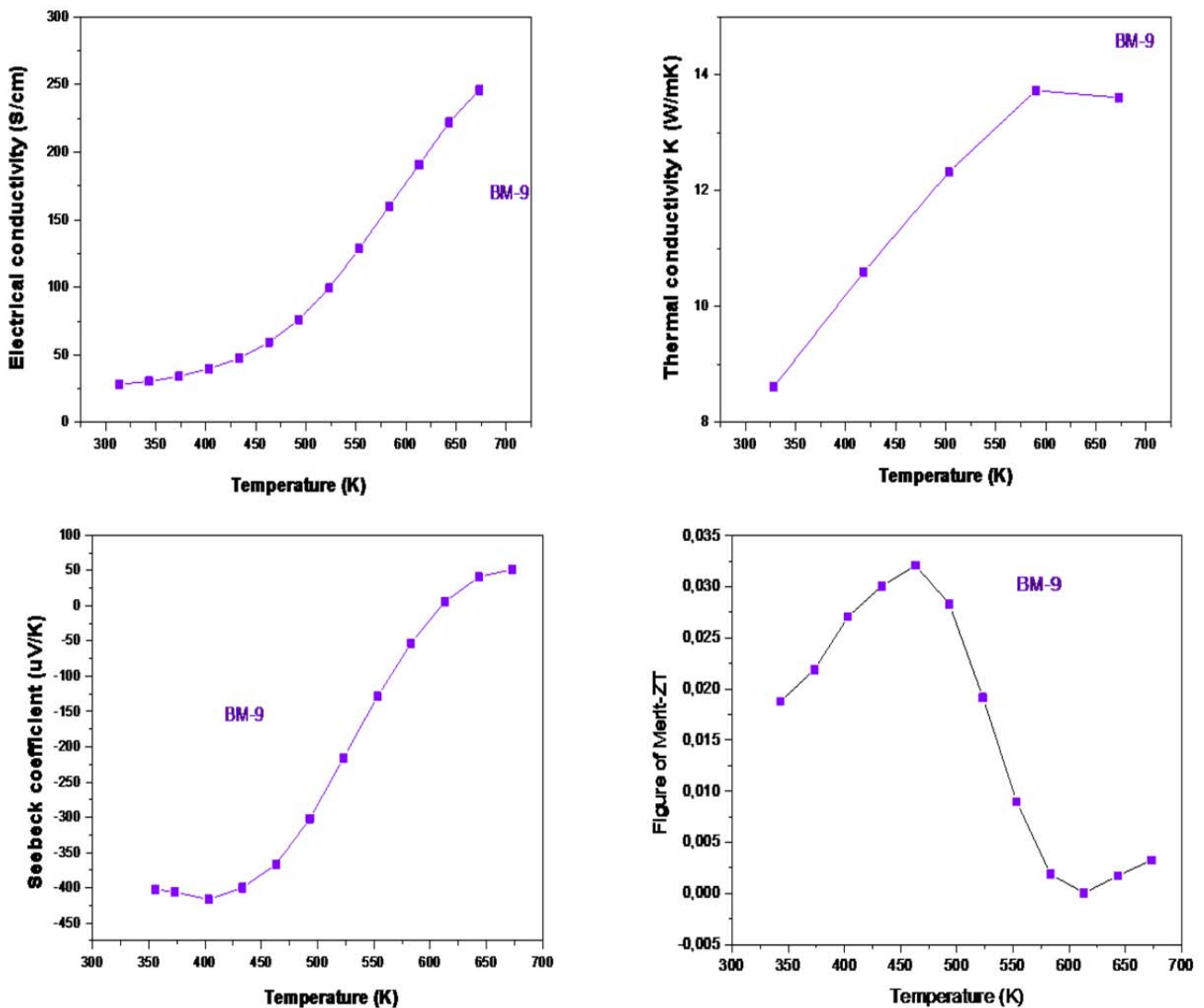


Εικόνα 3.32 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και συντελεστής κέρδους του δείγματος BM-8

Στην εικόνα 3.32 παρουσιάζονται οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του δείγματος BM-8, καθώς και ο συντελεστής κέρδους. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο υποδηλώνει συμπεριφορά ημιαγωγού. Όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα, είναι εμφανές ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρις ότου να παρουσιάσει μέγιστο στους 586 K και έπειτα αρχίζει να

μειώνεται. Επίσης παρατηρούμε ότι ο συντελεστής Seebeck παίρνει αρνητικές τιμές για θερμοκρασίες κάτω των 446K -δηλαδή πρόκειται για έναν n-type ημιαγωγό- ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 446K ο συντελεστής Seebeck γίνεται θετικός (p-type ημιαγωγός).Ο λόγος για τον οποίο παρατηρείται το φαινόμενο αυτό, δηλαδή η εναλλαγή πρόσημου του συντελεστή Seebeck εξηγήθηκε προηγουμένως. Τέλος, ο συντελεστής κέρδους παρουσιάζει μέγιστη τιμή 0,095 στους 673K, η τιμή αυτή είναι η μέγιστη η οποία καταγράφηκε με την πρώτη μέθοδο παρασκευής των δειγμάτων, δηλαδή άλεση-πυροσυσσωμάτωση.

5. BM-9

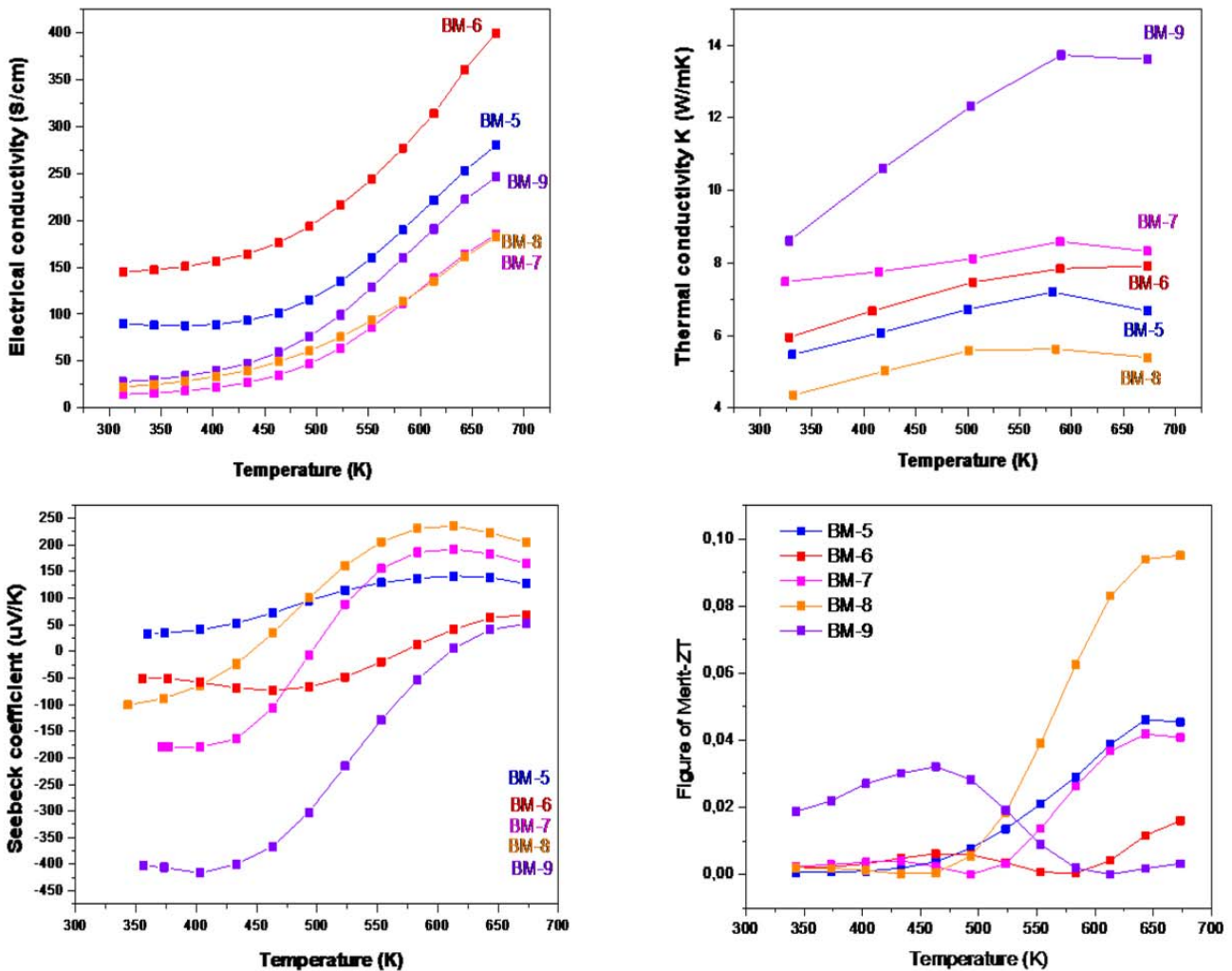


Εικόνα 3.33 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και συντελεστής κέρδους του δείγματος BM-9

Στην εικόνα 3.33 παρουσιάζονται οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του δείγματος BM-9, καθώς και ο συντελεστής κέρδους. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο υποδηλώνει συμπεριφορά ημιαγωγού. Όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα, είναι εμφανές ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρις ότου να παρουσιάσει μέγιστο στους 590 K και έπειτα αρχίζει να

μειώνεται. Επίσης παρατηρούμε ότι ο συντελεστής Seebeck παίρνει αρνητικές τιμές για θερμοκρασίες κάτω των 610K -δηλαδή πρόκειται για έναν n-type ημιαγωγό- ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 610K ο συντελεστής Seebeck γίνεται θετικός (p-type ημιαγωγός). Τέλος, ο συντελεστής κέρδους παρουσιάζει μέγιστη τιμή 0,032 στους 463K.

Στην εικόνα 3.34 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες των δειγμάτων BM-5_BM-9.



Εικόνα 3.34 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και συντελεστής κέρδους των δειγμάτων BM-5_BM-9

Παρατηρώντας τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των πέντε δειγμάτων, διαπιστώνουμε ότι, το δείγμα το οποίο εμφανίζει τον μέγιστο συντελεστή κέρδους είναι το BM-8. Αν αναλογιστούμε το τύπο 3.1 είναι εύκολο να καταλάβουμε το γιατί. Παρόλο που παρουσιάζει σχετικά μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα σε σχέση με τα υπόλοιπα τέσσερα δείγματα, το γεγονός ότι έχει την μικρότερη θερμική αγωγιμότητα σε συνδυασμό με τον μέγιστο συντελεστή Seebeck, καθιστούν το δείγμα αυτό το πιο αποδοτικό. Οπότε μπορούμε να συμπεράνουμε ότι οι ιδανικές συνθήκες για την βελτιστοποίηση του συντελεστή κέρδους όσο αφορά την πρώτη μέθοδο παρασκευής είναι οι (Βλέπε Πίνακα 3.1):Θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης:550°C , δύναμη που

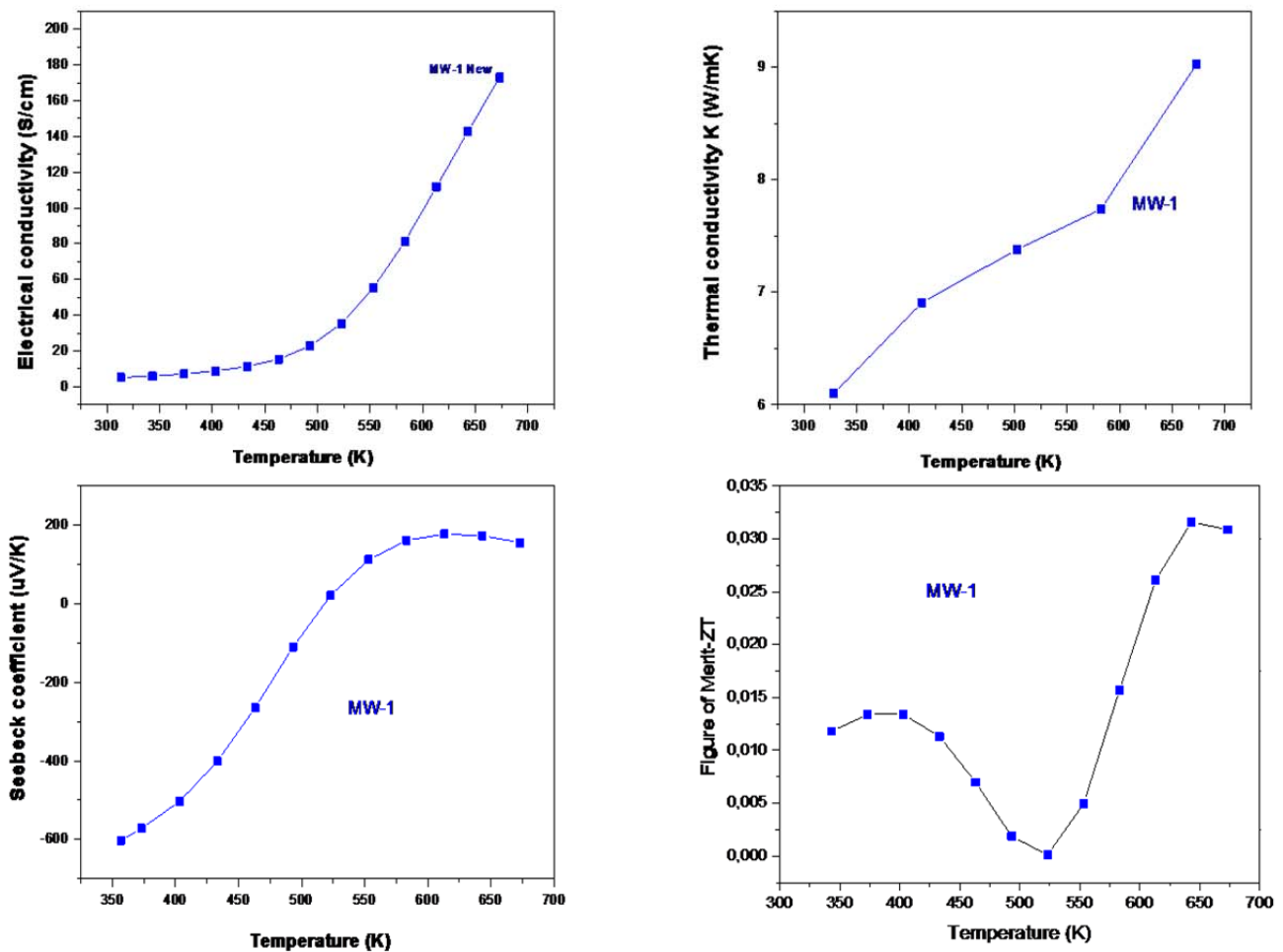
Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός υλικών για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές.

ασκήθηκε στο πιστόνι του γραφίτη:9KN, συνολικός χρόνος παραμονής στο σύστημα πυροσυσσωμάτωσης:6 λεπτά. Κάτι άλλο το οποίο είναι άξιο παρατήρησης είναι ότι στο μόνο δείγμα στο οποίο δεν παρατηρείται εναλλαγή στο πρόσημο του συντελεστή Seebeck είναι το BM-5.

Συνέχεια έχουν τα δείγματα τα οποία παρασκευάστηκαν με την δεύτερη μέθοδο, δηλαδή άλεση-μικροκύματα-πυροσυσσωμάτωση.

1. MW-1

Στην εικόνα 3.35 παρουσιάζονται οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες τους δείγματος MW-1, καθώς και ο συντελεστής κέρδους.



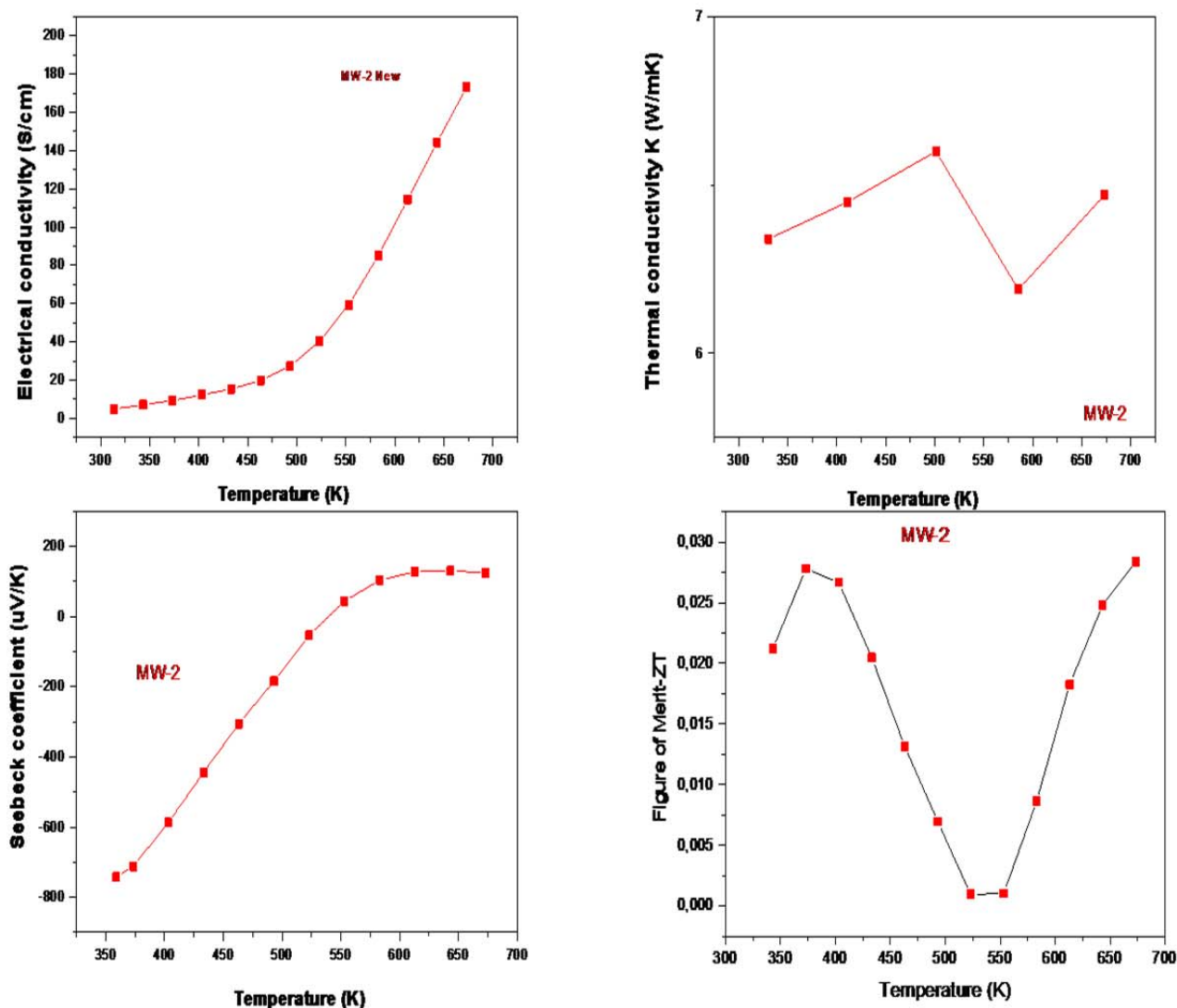
Εικόνα 3.35 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και συντελεστής κέρδους του δείγματος MW-1

Παρατηρούμε ότι, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, άρα πρόκειται για έναν ημιαγωγό, κάτι και το οποίο περιμέναμε. Όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα, είναι εμφανές ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρις ότου να παρουσιάσει μέγιστο στους 674 K. Επίσης παρατηρούμε ότι ο συντελεστής Seebeck παίρνει αρνητικές τιμές για θερμοκρασίες κάτω των 518K - δηλαδή πρόκειται για έναν n-type ημιαγωγό- ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των

518K ο συντελεστής Seebeck γίνεται θετικός (p-type ημιαγωγός). Ο λόγος για τον οποίο παρατηρείται το φαινόμενο αυτό, δηλαδή η εναλλαγή πρόσημου του συντελεστή Seebeck είναι ότι, η ευκινησία των οπών είναι πολύ μεγαλύτερη από την ευκινησία των ηλεκτρονίων για το εύρος των θερμοκρασιών μεγαλύτερων από 518 K, όπου η ενδογενής διέγερση ξεκινά. Τέλος, ο συντελεστής κέρδους παρουσιάζει δύο μέγιστα, το πρώτο στους 372K με τιμή 0,013 ενώ το δεύτερο το οποίο είναι και το ολικό μέγιστο στους 643K με τιμή 0,032.

2. MW-2

Στην εικόνα 3.36 παρουσιάζονται οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του δείγματος MW-2, καθώς και ο συντελεστής κέρδους.



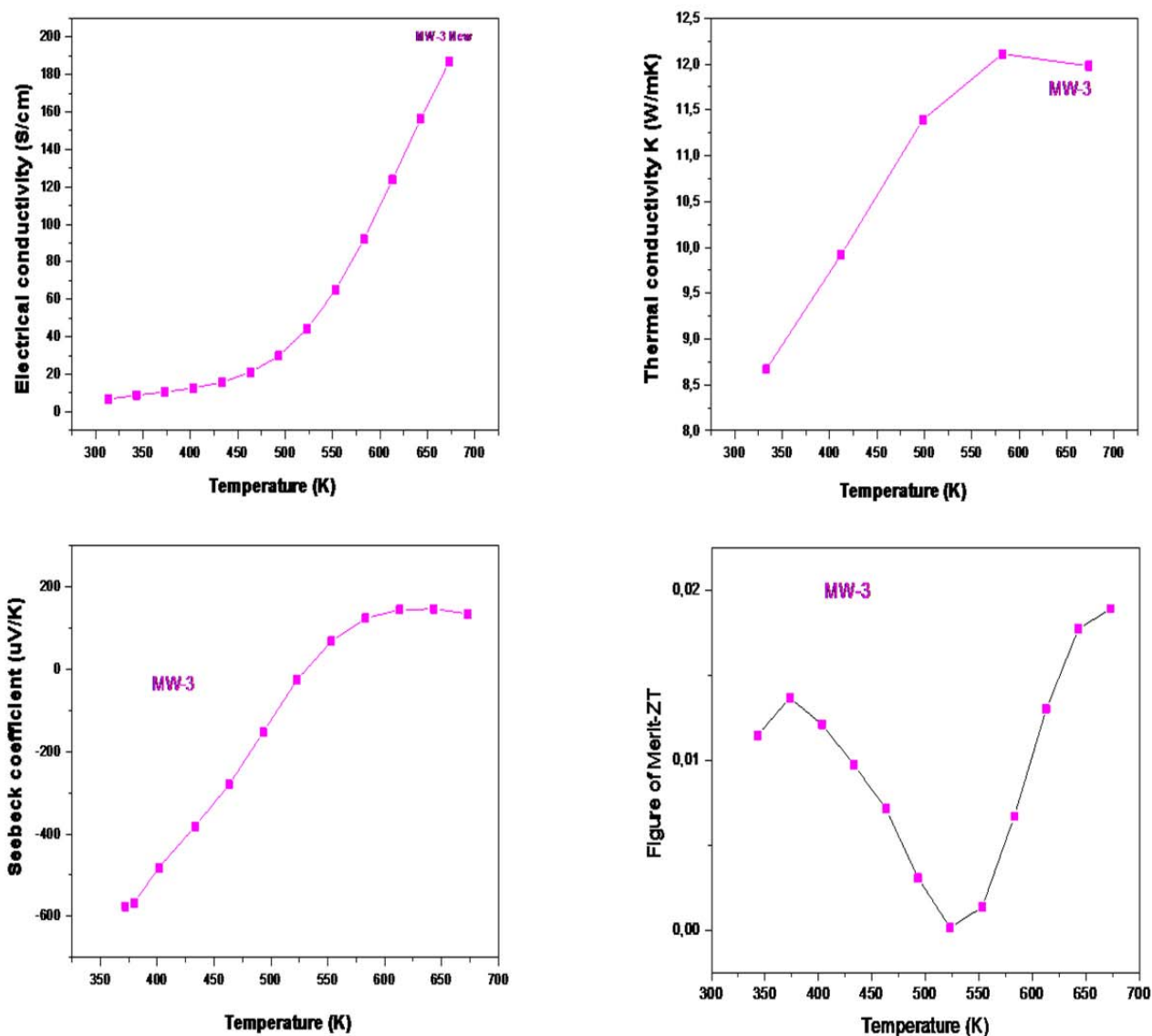
Εικόνα 3.36 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και συντελεστής κέρδους του δείγματος MW-2

Παρατηρούμε ότι, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο υποδηλώνει συμπεριφορά ημιαγωγού. Όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα, είναι εμφανές ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρις ότου να παρουσιάσει μέγιστο στους 500 K. Επίσης παρατηρούμε ότι ο

ο συντελεστής Seebeck παίρνει αρνητικές τιμές για θερμοκρασίες κάτω των 540K - δηλαδή πρόκειται για έναν n-type ημιαγωγό- ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 540K ο συντελεστής Seebeck γίνεται θετικός (p-type ημιαγωγός). Τέλος, ο συντελεστής κέρδους παρουσιάζει δύο μέγιστα, το πρώτο στους 374K με τιμή 0,028 ενώ το δεύτερο το οποίο είναι και το ολικό μέγιστο στους 673K με τιμή 0,028.

3. MW-3

Στην εικόνα 3.37 παρουσιάζονται οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες τους δείγματος MW-3, καθώς και ο συντελεστής κέρδους.

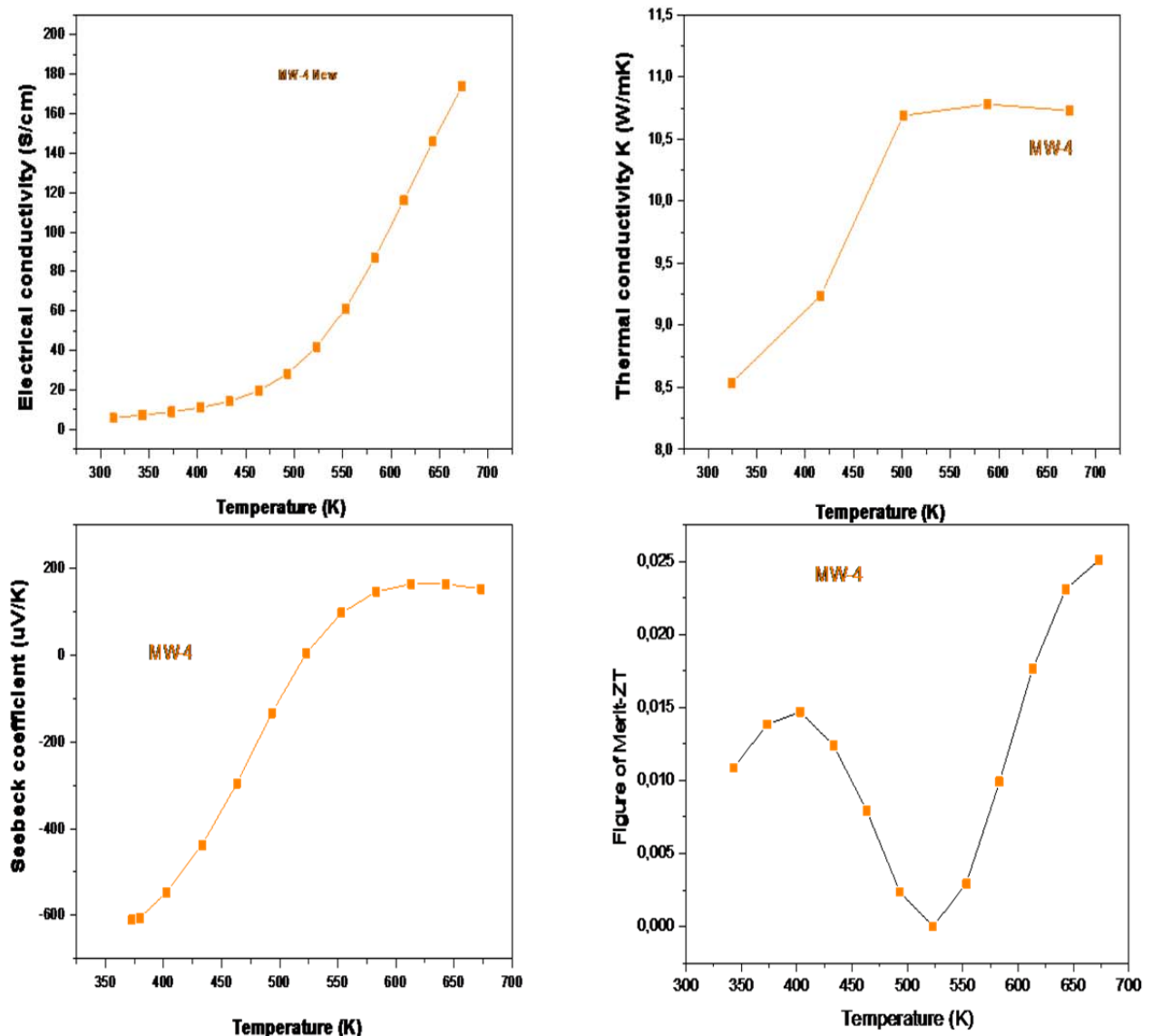


Εικόνα 3.37 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και συντελεστής κέρδους του δείγματος MW-3

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο υποδηλώνει συμπεριφορά ημιαγωγού. Όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα, είναι εμφανές ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρις ότου να παρουσιάσει μέγιστο στους 582 K και στην συνέχεια αρχίζει να μειώνεται. Επίσης παρατηρούμε ότι ο συντελεστής Seebeck παίρνει αρνητικές τιμές για θερμοκρασίες κάτω των 532K -δηλαδή πρόκειται για έναν n-type ημιαγωγό- ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 532K ο συντελεστής Seebeck γίνεται θετικός (p-type ημιαγωγός). Τέλος, ο συντελεστής κέρδους παρουσιάζει δύο μέγιστα, το πρώτο στους 373K με τιμή 0,013 ενώ το δεύτερο το οποίο είναι και το ολικό μέγιστο στους 673K με τιμή 0,018.

4. MW-4

Στην εικόνα 3.38 παρουσιάζονται οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες τους δείγματος MW-4, καθώς και ο συντελεστής κέρδους.

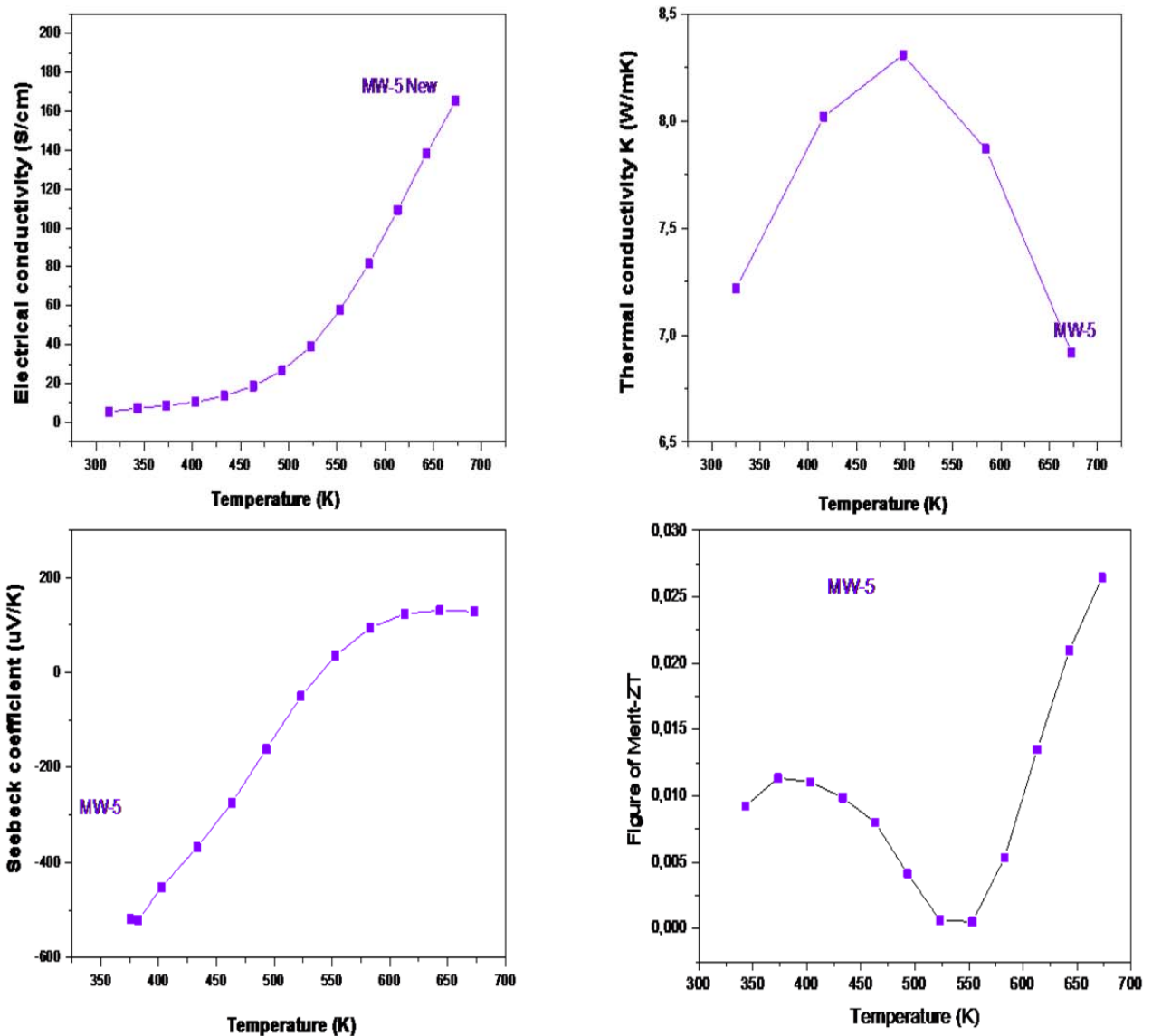


Εικόνα 3.38 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και συντελεστής κέρδους του δείγματος MW-4

Παρατηρούμε ότι, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο υποδηλώνει συμπεριφορά ημιαγωγού. Όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα, είναι εμφανές ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρις ότου να παρουσιάσει μέγιστο στους 588 K. Επίσης παρατηρούμε ότι ο συντελεστής Seebeck παίρνει αρνητικές τιμές για θερμοκρασίες κάτω των 523K - δηλαδή πρόκειται για έναν n-type ημιαγωγό- ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 523K ο συντελεστής Seebeck γίνεται θετικός (p-type ημιαγωγός). Τέλος, ο συντελεστής κέρδους παρουσιάζει δύο μέγιστα, το πρώτο εμφανίζεται στους 403K με τιμή 0,015 ενώ το δεύτερο το οποίο είναι και το ολικό μέγιστο στους 673K με τιμή 0,025.

5. MW-5

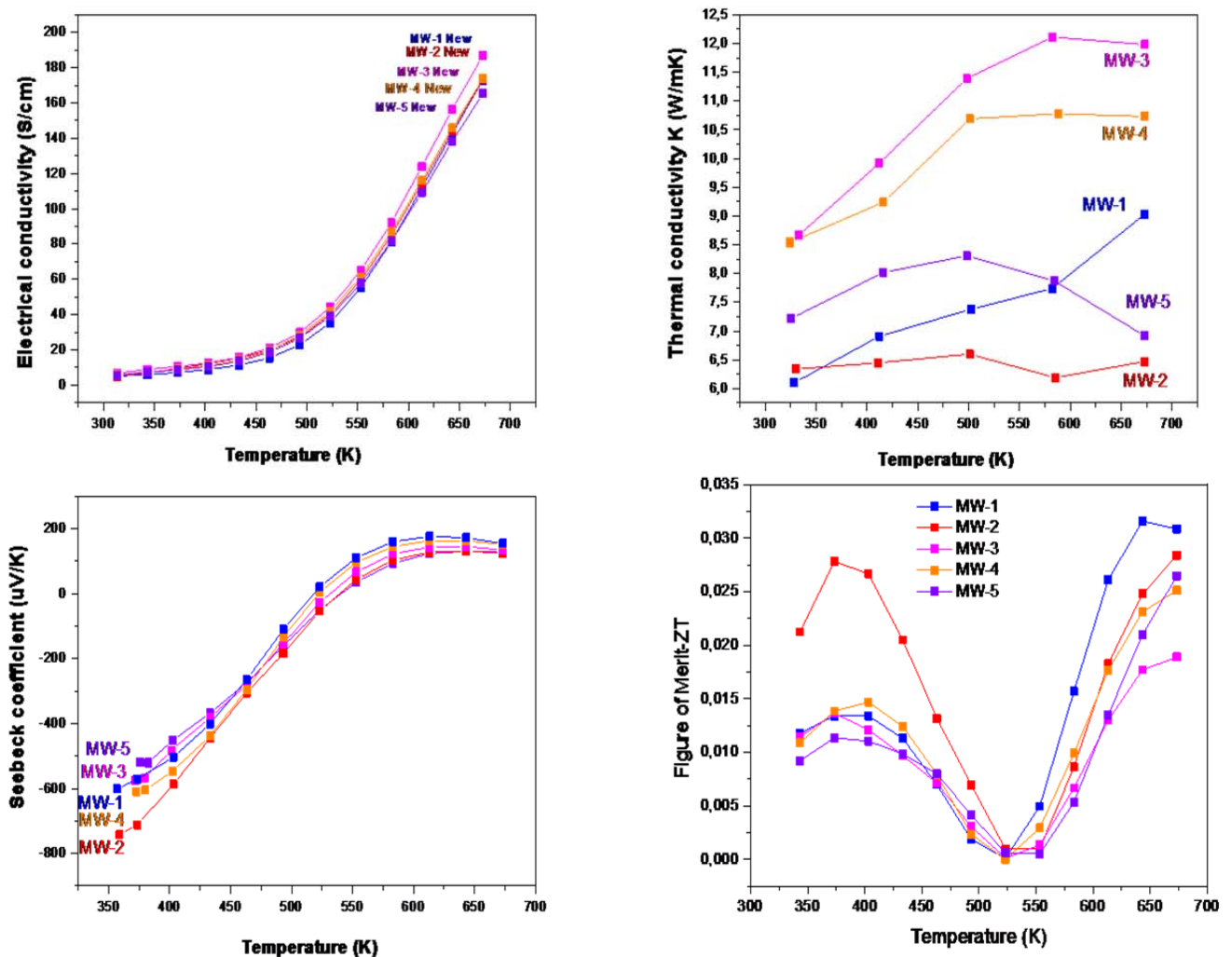
Στην εικόνα 3.39 παρουσιάζονται οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες του δείγματος MW-5, καθώς και ο συντελεστής κέρδους.



Εικόνα 3.39 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και συντελεστής κέρδους του δείγματος MW-5

Είναι εμφανές ότι, η ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, γεγονός το οποίο υποδηλώνει συμπεριφορά ημιαγωγού. Όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα, είναι εμφανές ότι αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρις ότου να παρουσιάσει μέγιστο στους 498K. Επίσης παρατηρούμε ότι ο συντελεστής Seebeck παίρνει αρνητικές τιμές για θερμοκρασίες κάτω των 541K - δηλαδή πρόκειται για έναν n-type ημιαγωγό- ενώ για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 541K ο συντελεστής Seebeck γίνεται θετικός (p-type ημιαγωγός). Τέλος, ο συντελεστής κέρδους παρουσιάζει δύο μέγιστα, το πρώτο εμφανίζεται στους 373K με τιμή 0,011 ενώ το δεύτερο το οποίο είναι και το ολικό μέγιστο στους 673K με τιμή 0,026.

Στην εικόνα 3.40 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες των δειγμάτων MW-1_MW-5.



Εικόνα 3.40 Θερμοηλεκτρικές ιδιότητες και συντελεστής κέρδους των δειγμάτων MW-1_MW-5

Παρατηρώντας τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των πέντε δειγμάτων διαπιστώνουμε ότι, δεν παρατηρούνται σχεδόν καθόλου διαφοροποιήσεις για την ηλεκτρική αγωγιμότητα και για τον συντελεστή Seebeck για όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Εκεί όπου έχουμε σημαντικές διαφορές είναι στην θερμική αγωγιμότητα, το δείγμα με την

χαμηλότερη θερμική αγωγιμότητα είναι το MW-2, ενώ το δείγμα MW-3 παρουσιάζει την υψηλότερη. Συγκριτικά με την πρώτη μέθοδο παρασκευής των δειγμάτων, εδώ εμφανίζονται δύο μέγιστα για τον συντελεστή κέρδους. Το πρώτο μέγιστο παρουσιάζεται σε θερμοκρασίες περίπου των 373-400K, ενώ το δεύτερο παρουσιάζεται στους 673K. Αξιοσημείωτη είναι και η παρουσία ελαχίστου για όλα τα δείγματα στους 524K. Το δείγμα το οποίο εμφανίζει τον υψηλότερο συντελεστή κέρδους είναι το MW-1(0,032 στους 673K). Συνεπώς, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι ιδανικότερες συνθήκες προκειμένου να επιτύχουμε τον υψηλότερο συντελεστή κέρδους με την δεύτερη μέθοδο παρασκευής υλικών, δηλαδή άλεση-μικροκύματα-πυροσυσσωμάτωση, είναι οι (Βλέπε Πίνακα 3.2):Θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης:580°C , δύναμη που ασκήθηκε στο πιστόνι του γραφίτη:9KN, συνολικός χρόνος παραμονής στο σύστημα πυροσυσσωμάτωσης:5 λεπτά.

3.4 Συμπεράσματα

Σε αυτή την πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός υλικών για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν με δύο διαφορετικές τρόπους, 1^η Μέθοδος: Άλεση, Πυροσυσσωμάτωση και 2^η Μέθοδος: Άλεση, Μικροκύματα, Πυροσυσσωμάτωση (η μεθοδολογία παρασκευής των δειγμάτων παρουσιάζεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.1).

Με τη μέθοδο Rietveld αναλύθηκαν τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων Χ όπου και προσδιορίστηκαν οι δομές που εμφανίζονται στις ενώσεις, ενώ για τον προσδιορισμό της μικροδομής χρησιμοποιήθηκε η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης υψηλής ανάλυσης (SEM). Με την τεχνική αυτή μελετήθηκε η επιφάνεια των υλικών και με συνδυασμό της ανάλυσης EDAX υπολογίστηκε το ποσοστό του κάθε στοιχείου στην ένωση.

Επίσης, προκειμένου να μελετηθούν οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν διατάξεις οι οποίες έχουν κατασκευαστεί στο Ινστιτούτο Νανοεπιστήμης και Νανοτεχνολογίας (INN) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος».

Παρατηρώντας προσεκτικά τις εικόνες αλλά και τους πίνακες του κεφαλαίου 3.2 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, με την δεύτερη μέθοδο όλα τα δείγματα μας παρουσιάζουν ομοιομορφία στην μικροδομή τους καθώς και ότι η κύρια φάση εμφανίζει ποσοστό 100%, κάτι το οποίο δεν συναντάμε στην πρώτη μέθοδο. Παρόλες τις δευτερεύουσες φάσεις και τις ανωμαλίες που εμφανίζονται στην πρώτη μέθοδο παρασκευής υλικών καταφέραμε η κύρια φάση να βρίσκεται σε ποσοστό 92,6% (κατά μέσο όρο). Συνεπώς, μπορούμε να διαπιστώσουμε ότι το ψήσιμο με την βοήθεια μικροκυμάτων βελτιώνει αισθητά τα αποτελέσματα μας όσον αφορά την δομή των υλικών μας και εξαλείφει τις δευτερεύουσες φάσεις που τυχόν μπορεί να δημιουργηθούν.

Σχετικά με τις θερμοηλεκτρικές ιδιότητες που ανέπτυξαν τα δείγματα μας (βλέπε εικόνες 3.34, 3.40) παρατηρούμε ότι, η ηλεκτρική αγωγιμότητα που έχουν τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την δεύτερη μέθοδο είναι αρκετά μικρότερη (περίπου 200 S/cm στους 673 K) από αυτή που έχουν τα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την πρώτη μέθοδο. Ο λόγος για τον οποίο παρατηρείται το φαινόμενο αυτό έχει να κάνει με το μέγεθος των κόκκων, όσο αυξάνεται το μέγεθος των κόκκων τόσο αυξάνεται και η ηλεκτρική αγωγιμότητα. Αυτό συμβαίνει διότι, η σκέδαση ηλεκτρονίων μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων. Επιπλέον κάτι άλλο που είναι άξιο προσοχής είναι ότι με την δεύτερη μέθοδο η ηλεκτρική αγωγιμότητα των δειγμάτων δεν επηρεάστηκε σχεδόν καθόλου παρόλες τις διαφοροποιήσεις τις οποίες έγιναν στις αρχικές παραμέτρους (θερμοκρασία πυροσυσσωμάτωσης, χρόνος πυροσυσσωμάτωσης).

Όσον αφορά την θερμική αγωγιμότητα των δειγμάτων αυτή δεν παρουσιάζει μεγάλες διαφοροποιήσεις. Σε αντίθεση με την ηλεκτρική αγωγιμότητα εδώ τα δείγματα μας επηρεάζονται από τις αρχικές παραμέτρους και για τις δύο μεθόδους. Ο κύριος λόγος για των οποίο τα περισσότερα δείγματα που παρασκευάστηκαν με την πρώτη μέθοδο έχουν σχετικά μικρότερες τιμές στην θερμική αγωγιμότητα είναι το μέγεθος των κόκκων. Όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των κόκκων ενός δείγματος τόσο πιο αποτελεσματικά σκεδάζει φωνόνια, γεγονός το οποίο μειώνει την θερμική αγωγιμότητα.

Ο συντελεστής Seebeck και για τους δύο τρόπους εμφανίζεται και με τα δύο πρόσημα, θετικό (ημιαγωγός τύπου p) και αρνητικό (ημιαγωγός τύπου n), εκτός από το δείγμα BM-5 που είναι θετικό για όλο το εύρος των θερμοκρασιών. Η θερμοκρασία που γίνεται αυτή η εναλλαγή για την σειρά των δειγμάτων MW είναι περίπου οι 525-560 K, ενώ τα δείγματα BM δεν παρουσιάζουν αντίστοιχη συμπεριφορά. Όπως εξηγήσαμε και προηγουμένως, ο λόγος για τον οποίο παρατηρείται αυτή η εναλλαγή πρόσημου είναι ότι, η ευκινησία των οπών είναι πολύ μεγαλύτερη από την ευκινησία των ηλεκτρονίων για το εύρος των θερμοκρασιών μεγαλύτερων από μία κρίσιμη τιμή (ανάλογα το δείγμα), όπου η ενδογενής διέγερση ξεκινά. Επίσης, μια πολλή σημαντική παρατήρηση είναι ότι

ο συντελεστής Seebeck παίρνει μεγαλύτερες τιμές με την πρώτη μέθοδο (για την πλειοψηφία των δειγμάτων).

Τέλος, από τις εικόνες 3.34 και 3.40 είναι εμφανές ότι όλα τα δείγματα εμφανίζουν μέγιστο συντελεστή κέρδους στους 673 K. Τα δείγματα BM-5, BM-7, BM-8 παρουσιάζουν μεγαλύτερο συντελεστή κέρδους έναντι των αντίστοιχων MW-1, MW-3, MW-4 που παρασκευάστηκαν με τις ίδιες αρχικές συνθήκες, ενώ τα δείγματα BM-6 και BM-9 μικρότερο από τα αντίστοιχα MW-2 και MW-5. Κάτι το οποίο είναι αξιοσημείωτο είναι η εμφάνιση δύο μεγίστων και ενός ελαχίστου για την σειρά των δειγμάτων MW. Το πρώτο μέγιστο παρατηρείται περίπου στους 373-400K, ενώ το δεύτερο μέγιστο το οποίο είναι και ολικό παρουσιάζεται στους 673K. Το ελάχιστο παρουσιάζεται στους 524K.

4. ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός όρος
Backscattered electrons	Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια
Bremsstrahlung	Ακτινοβολία πέδησης
Dispersive electrons	Ελαστικώς σκεδαζόμενα
Electrical conductivity	Ηλεκτρική αγωγιμότητα
Electron gun	Ηλεκτρονικό τηλεβόλο
Energy loss electrons	Ελαστικώς σκεδαζόμενα με απώλειες ενέργειας
Face centered cubic	Χωροκεντρομένο κυβικό
Figure of Merit	Συντελεστής κέρδους
Main group element	Στοιχείο της κύριας ομάδας
Microwave Heating	Θέρμανση μέσω μικροκυμάτων
Microwaves	Μικροκύματα
Pressing die	Μήτρα πίεσεως
Primary electrons	Πρωτογενή ηλεκτρόνια
Quantum dots	Κβαντικές τελείες
Quartz tube	Σωλήνας χαλαζία
Scanning Electron microscopy	Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης
Seebeck coefficient	Συντελεστής Seebeck
Secondary electrons	Δευτερογενή ηλεκτρόνια
Sintering	Πυροσυσσωμάτωση
Thermal conductivity	Θερμική Αγωγιμότητα
Transition metal	Μέταλλο μετάπτωσης
Tresspassing electrons	Διερχόμενα ηλεκτρόνια
X-Ray diffraction analysis	Ανάλυση Ακτίνων Χ

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

A.Π.Ε	Ανανεώσιμες Πηγές Ενέργειας
EHF	Extremely high frequency
OPEC	Organization of the Petroleum Exporting Countries
SEM	Scanning Electron Microscopy
SHF	Super high frequency
UHF	Ultra high frequency
XRD	X-Ray Diffraction

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός υλικών για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές.