

การสังเคราะห์ปิตา-ไฮรอนไดซิลิไซด์ที่เจือด้วยโคบอลต์โดยการแอลลอยด์เชิงกล

นางสาวจำเริญตา ปริญญาธารมาศ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ISBN 974-14-2516-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

**SYNTHESIS OF COBALT DOPED  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> BY MECHANICAL ALLOYING**

**Miss Jamreonta Parinyataramas**

**A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Physics**

**Department of Physics**

**Faculty of Science**

**Chulalongkorn University**

**Academic Year 2006**

**ISBN 974-14-2516-3**

**492102**



จำเริญดา ปริญญารามาศ : การสังเคราะห์ไอออนไดซิลิไซด์เฟสเบต้าที่เจือด้วยโคบอลต์โดยการ  
 แอลลอยด์เชิงกล. (SYNTHESIS OF COBALT DOPED  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> BY MECHANICAL  
 ALLOYING) อ. ที่ปรึกษา: ดร. สมชาย เกียรติกมลชัย, อ.ที่ปรึกษาร่วม: ดร. สิริพรรณ นิลไพรัช,  
 57 หน้า. ISBN 974-14-2516-3.

ไอออนซิลิไซด์ถูกเจือด้วยโคบอลต์ให้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นในสัดส่วน  $Fe_{1-x}Co_xSi_2$  โดยที่  
 $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05$  ซึ่งเตรียมโดยการแอลลอยด์เชิงกลโดยการบดผสมนาน 50 ชั่วโมงในบรรยากาศ  
 ก๊าซอาร์กอน เพื่อลดขนาดอนุภาคและผสมสารตั้งต้นให้เข้ากัน ความหนาแน่นของชิ้นงานที่อัดขึ้นแล้วมี  
 ค่าประมาณ 2.5 กรัม/ลบ.ซม. ซึ่งมีค่าน้อยกว่าความหนาแน่นของผลึกเดี่ยวไอออนไดซิลิไซด์ซึ่งมีค่า 4.93  
 กรัม/ลบ.ซม. ให้ความร้อนชิ้นงานที่ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 10 นาที 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง และ 4  
 ชั่วโมง ผลของ XRD แสดงเฟสของ  $\epsilon$ -FeSi และ  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> การให้ความร้อนนาน 10 นาทีทำให้เกิดเฟส  
 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> มากกว่าการให้ความร้อนที่เวลาอื่น เมื่อให้ความร้อนนานขึ้นเฟส  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> จะลดลง แต่เฟส  
 $\epsilon$ -FeSi ยังคงอยู่ ซึ่งเป็นการลดค่าเทอร์โมพาวเวอร์ทำให้ส่งผลเสียต่อสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก  
 สำหรับการเจือโคบอลต์ในปริมาณมากขึ้น ทำให้ค่าเทอร์โมพาวเวอร์และสภาพความต้านทานไฟฟ้ามีค่า  
 ลดลง เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นของพาหะ ณ อุณหภูมิห้อง ชิ้นงานของ  $Fe_{0.95}Co_{0.05}Si_2$  ที่ให้  
 ความร้อน 10 นาที มีค่าพาวเวอร์แฟกเตอร์เป็น  $0.0043 \mu W/K^2cm$  ชิ้นงานของ  $Fe_{0.97}Co_{0.03}Si_2$  มีค่าพาว  
 เวอร์แฟกเตอร์สูงสุดเป็น  $0.0068 \mu W/K^2cm$  ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

ภาควิชา...ฟิสิกส์.....  
 สาขาวิชา...ฟิสิกส์.....  
 ปีการศึกษา 2549.....

ลายมือชื่อนิสิต.....จำเริญดา ปริญญารามาศ.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....สมชาย เกียรติกมลชัย.....  
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....สริพรรณ นิลไพรัช.....

## 4672360423: MAJOR PHYSICS

KEY WORD: IRON DISILICIDE / THERMOELECTRIC MATERIAL / MECHANICAL ALLOY

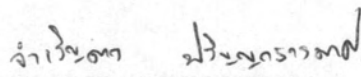
JAMREONTA PARINYATARAMAS: SYNTHESIS OF COBALT DOPED  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> BY MECHANICAL ALLOYING. THESIS ADVISOR: SOMCHAI KIATGAMOLCHAI PH.D., THESIS COADVISOR: SIRIPHAN NILPAIRACH PH.D. , 57 pp. ISBN 974-14-2516-3.

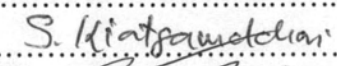
Powder of iron silicide was doped with Co to be semiconductor n-type, with composition of Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si<sub>2</sub> (x = 0, 0.01, 0.03, 0.05), prepared by mechanical alloying method. Milling for 50 hours in Ar atmosphere reduced the particle size and mixed the initial materials. The powder was cold-pressed and the green density was about 2.5 g/cm<sup>3</sup> which is less than the density of FeSi<sub>2</sub> single crystal of 4.93 g/cm<sup>3</sup>. Samples were heated at 900°C for 10 minutes, 1 hour, 2 hours and 4 hours. XRD pattern showed the  $\epsilon$ -FeSi phase and  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase. Highest  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase was found at 10-mins heating. Longer heating time decreased  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> phase but  $\epsilon$ -FeSi phase was still present. This decreased thermopower. Co dopant decreased thermopower and electrical resistivity values because of the increase in carrier concentration. At room temperature, Fe<sub>0.95</sub>Co<sub>0.05</sub>Si<sub>2</sub> sample has power factor of 0.0043  $\mu$ W/K<sup>2</sup>cm. Fe<sub>0.97</sub>Co<sub>0.03</sub>Si<sub>2</sub> sample has the maximum power factor of 0.0068  $\mu$ W/K<sup>2</sup>cm at 500°C.

Department.....Physics.....

Field of Study.....Physics.....

Academic Year .....2006.....

Student's signature.....

Advisor's signature.....

Co-advisor's signature.....

## Acknowledgements

I would like to express my gratitude to my advisor, Dr. Somchai Kiatgamolchai and Dr. Siriphan Nilpairach for their continued assistance and time throughout the length of this work. I am also grateful to Assistant Professor Kiranant Ratanathummapan, Dr. Sakuntam Sanorpim and Dr. Varagorn Hengpunya for their helpful discussions and suggestions. Special thanks to Prof. D. M. Rowe and Dr. Gao Min of Cardiff School of Engineering, University of Wales, who provided the access to high-temperature apparatuses.

I would like to thank Mr. Adisak Thueplay and Mr. Jumpot Wanichsampan for their help with cold-press during the period of my graduate studies. Many thanks to my friends and colleagues especially Pattira Homhoul, Sinchai Boiriboonsakulsook, Sittichai Anupabudom, Siripen Saundon and Apaporn Sakulkalavek who have helped me in various way with their friendship and encouragement.

Finally, a deep affectionate gratitude is acknowledged to my family for love, understanding, supporting and encouragement throughout my entire study.

# TABLE OF CONTENTS

	page
<b>Abstract (Thai)</b> .....	<b>iv</b>
<b>Abstract (English)</b> .....	<b>v</b>
<b>Acknowledgement</b> .....	<b>vi</b>
<b>List of Tables</b> .....	<b>x</b>
<b>List of Figures</b> .....	<b>xi</b>
<b>CHAPTER</b>	
<b>I Introduction</b> .....	<b>1</b>
<b>II Literature Review</b> .....	<b>3</b>
2.1 X-ray Diffraction (XRD).....	8
2.2 Van der Pauw Resistivity Measurement Method.....	9
2.3 Hall Effect Measurement.....	11
2.4 Preparation of Thermoelectric Films.....	13
2.5 Mechanical Alloying.....	14
<b>III Material Preparation and Characterization</b> .....	<b>20</b>
3.1 Sample Preparation .....	20
3.1.1 Mechanical Alloying.....	20
3.1.2 Cold-pressing.....	20
3.1.3 Thermal Heating.....	20

**CHAPTER****page**

3.2	Sample Characterization.....	21
3.2.1	X-ray Diffraction (XRD).....	21
3.2.2	Laser Particle Size Analyzer.....	21
3.2.3	Scanning Electron Microscope (SEM).....	21
3.2.4	Thermopower Measurement.....	22
3.2.5	Resistivity Measurement.....	23
3.2.6	Van der Pauw Resistivity and Hall Effect Measurement.....	26
3.2.7	Electrical Contacts.....	27
<b>IV</b>	<b>Results and Discussions.....</b>	<b>28</b>
4.1	Mechanical Alloying.....	28
4.2	Particle Size Distribution.....	30
4.3	Heating Treatment.....	31
4.4	Density.....	35
4.5	Lattice Parameter.....	37
4.6	Scanning Electron Microscopy (SEM).....	38
4.7	Binder Effect.....	39
4.8	Thermopower .....	41
4.9	Resistivity.....	44
4.10	Power Factor.....	45
4.11	Room Temperature Thermopower.....	46



<b>CHAPTER</b>	<b>Page</b>
4.12 Room Temperature Hall Effect.....	49
4.12.1 Carreier Concentration.....	49
4.12.2 Mobility.....	50
4.12.3 Electrical Resistivity.....	51
4.12.4 Power Factor.....	51
<b>V Conclusion.....</b>	<b>54</b>
<b>References.....</b>	<b>55</b>
<b>Vitae.....</b>	<b>57</b>

## List of Tables

	<b>page</b>
2.1 Electronic transport and thermoelectric property of references.....	19
3.1 Configuration of Hall box.....	26
4.1 Information of the PDF database used for the phase identification.....	28
4.2 Table of d-spacing values at (1 1 0), (1 1 1), (2 1 0) and (2 1 1) of time heating is 10 minutes, 1 hr, 2 hrs and 4 hrs.....	37
4.3 Hall coefficient, carrier concentration and mobility of samples at room temperature.....	52

## List of Figures

	<b>page</b>
2.1 Illustration of the Thompson effect. A temperature difference in a conductor causes a net flow of electrons from the hot side ( $T_H$ ) to the cold side ( $T_C$ ). If the circuit is not completed, charge up occurs.....	3
2.2 Thermopower, electrical conductivity as a function of carrier concentration.....	5
2.3 Equilibrium phase diagram of Fe-Si system.....	6
2.4 Crystal structure of $\beta$ -FeSi <sub>2</sub> , $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> and $\epsilon$ -FeSi.....	7
2.5 Schematic diagram for determining Bragg's law.....	8
2.6 All van der Pauw resistivity configurations.....	10
2.7 A plot of function $f$ vs $Q$ : the value of $f$ can be found from this plot once $Q$ has been calculated.....	11
2.8 Hall voltage measurement configurations .....	12
2.9 Schematic diagram of ion-assisted deposition system which is equipped with an electron beam gun and a cluster ion source.....	14
2.10 Schematic top view of motion of the balls (open circle) and powder mixture (solid circle).....	16
3.1 Hot probe to measure thermopower.....	22
3.2 Schematic of standard four-probe resistance measurement approach.....	23
3.3 Four-point measurement.....	23
3.4 Figure of Four points in a bar of rectangular cross section.....	24
3.5 The correction factor for an infinite bar of rectangular cross-section $a \times h$ .....	25
3.6 The window of program LabVIEW which is used in this experiment.....	27

4.1	XRD pattern of mixture powder after MA process ; (a) 4 hrs, (b) 8 hrs, (c) 32 hrs, (d) 72 hrs and (e) 130 hrs.....	29
4.2	The histogram of particles size distribution of Fe+Si mixture for vary milling times.....	30
4.3	XRD patterns of FeSi <sub>2</sub> heated at different temperatures.....	31
4.4	XRD pattern of sample (a) Fe <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> Si <sub>2</sub> (b) Fe <sub>0.97</sub> Co <sub>0.03</sub> Si <sub>2</sub> and (c) Fe <sub>0.99</sub> Co <sub>0.01</sub> Si <sub>2</sub> after heating at 900°C for 4 hours.....	32
4.5	The principle peak ratio [ I <sub>β</sub> /I <sub>ε</sub> ] where I <sub>β</sub> (2 2 0) and I <sub>ε</sub> (2 1 0) are principle peak intensity for β and ε phase, respectively.....	33
4.6	XRD pattern of sample (a) FeSi <sub>2</sub> , (b)-(e) Fe <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> Si <sub>2</sub> after varies time of heating at 900°C.....	34
4.7	The principle peak ratio [I <sub>β</sub> /I <sub>ε</sub> ] of heating Fe <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> Si <sub>2</sub> samples. I <sub>β</sub> and I <sub>ε</sub> are primary peak intensity for β and ε phase, respectively.....	35
4.8	Density of sample as a function with heating time .....	36
4.9	The volume change as a function of heating time.....	36
4.10	Lattice parameter <i>a</i> as a function with heating time at (a) (1 1 0), (b) (1 1 1), (c) (2 1 0) and (d) (2 1 1).....	38
4.11	SEM of Fe <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> Si <sub>2</sub> sample heating 900°C for (a) 10 minutes, (b) 4 hours.....	39
4.12	XRD pattern of sample after heating at 900°C for 10 minutes with added and non-added binders.....	40
4.13	XRD pattern of heating sample at 900°C for 10 minutes .....	41
4.14	Thermopower of FeSi <sub>2</sub> , Fe <sub>0.97</sub> Co <sub>0.03</sub> Si <sub>2</sub> , Fe <sub>0.95</sub> Co <sub>0.05</sub> Si <sub>2</sub> .....	42
4.15	Carrier concentration as a function with temperature.....	43

4.16	Electrical resistivity of sample as a function with temperature.....	44
4.17	Power factor of sample as function with temperature.....	45
4.18	Example of thermopower measurement of $\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Si}_2$ heated at $900^\circ\text{C}$ for 10 minutes.....	46
4.19	Room temperature thermopower of various $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ heat treatment at $900^\circ\text{C}$ for 10 mins, 1 hr, 2 hrs and 4 hrs.....	47
4.20	Thermopower of $\text{Fe}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{Si}_2$ as a function of $I_\beta/I_g$ .....	45
4.21	The Hall carrier concentration of $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Si}_2$ heat-treated at $900^\circ\text{C}$ for 10 minutes.....	49
4.22	Mobility of samples as function with Co content.....	50
4.23	Electrical resistivity of samples as a function of Co content.....	47
4.24	Power factor of sample as function with Co content.....	52
4.25	The I-V plot of all configurations.....	53