

Tuning Electrical and Thermal Properties of Ca_2Si by Li Acceptor Doping

Yuezhen Jiang¹, Jing Kuang², Xiaoli Ke², Konggang Hu², Xingkai Duan^{2*}

¹School of Electronic Engineering, Jiujiang University, Jiujiang Jiangxi

²School of Mechanical and Materials Engineering, Jiujiang University, Jiujiang Jiangxi

Email: jyzjgh@sina.com, *duanxingkai@163.com

Received: June 19th, 2019; accepted: July 4th, 2019; published: July 11th, 2019

Abstract

$\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) thermoelectric materials were fabricated by melting in tantalum tube and high vacuum hot pressing. Phase structures and cross-section morphology of the samples were analyzed by means of x-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscopy (SEM), respectively. The XRD results show that the characteristic peaks of the bulk $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ can be indexed into Ca_2Si . The peak of Ca_5Si_3 exists in the XRD patterns of the all bulk samples. The SEM results show that microstructure of the bulk $\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02$) is dense. Uniform particle size is about 2 - 3 μm . The electrical conductivity and Seebeck coefficient of $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) were studied in the temperature range of 300 - 873 K. The electrical conductivity of the Li-doped samples increases with increasing Li concentration, on the contrary, the Seebeck coefficient of the Li-doped samples decreases. The power factors of higher concentration Li-doped Ca_2Si decrease in the temperature range of 300 - 873 K. The power factors of $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0.02$) are improved in the temperature range of 650 - 873 K. The thermal conductivity of the $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) samples was investigated in the temperature range of 300 - 873 K. Compared with the Ca_2Si sample, the thermal conductivity of the Li-doped samples regularly increases with increasing Li concentration. The zT values of $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ with $x = 0.02$ sample have an enhancement in the temperature range of 650 - 873 K by contrast with those of the Ca_2Si sample. The maximum zT value was 0.20 at 873 k.

Keywords

Acceptor Doping, Microstructure, Electrical Performance, Thermal Performance

锂受主掺杂调控 Ca_2Si 的电学性能及热学性能

江跃珍¹, 况 菁², 柯小利², 胡孔刚², 段兴凯^{2*}

*通讯作者。

¹九江学院电子工程学院, 江西 九江

²九江学院机械与材料工程学院, 江西 九江

Email: jyzjgh@sina.com, *duanxingkai@163.com

收稿日期: 2019年6月19日; 录用日期: 2019年7月4日; 发布日期: 2019年7月11日

摘要

通过将原材料封装在钼管中熔炼和高真空热压合成了 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)半导体热电材料。利用X射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)分别对样品的物相结构和断面形貌进行了表征。XRD结果表明: $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ 块体材料的XRD图谱与 Ca_2Si 的XRD图谱对应一致, 但所有样品中都出现 Ca_5Si_3 衍射峰。SEM结果表明: $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02$)块体材料的组织较致密, 颗粒大小均匀, 平均颗粒大约 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 。在 $300\sim 873\ \text{K}$ 温度范围内研究了Li掺杂对 Ca_2Si 电导率和泽贝克系数的影响, 随着Li掺杂浓度的增加, 电导率逐渐增大, 泽贝克系数则逐渐减小。在 $300\sim 873\ \text{K}$ 温度范围内, 较高浓度掺杂的 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0.04, 0.06, 0.08$)样品的功率因子均下降。在 $650\ \text{K}$ 到 $873\ \text{K}$ 的温度范围内, Li掺杂浓度为 $x = 0.02$ 的功率因子得到了提高。Li掺杂后热导率均高于 Ca_2Si 的热导率, 并且随着Li掺杂浓度的增加, 热导率出现规律性升高的现象。Li掺杂浓度为 $x = 0.02$ 时, 在 $650\ \text{K}$ 到 $873\ \text{K}$ 的温度范围内, Li掺杂优化了 Ca_2Si 的热电优值, 在 $873\ \text{K}$ 的最大热电无量纲优值为 0.20 。

关键词

受主掺杂, 微观结构, 电学性能, 热学性能

Copyright © 2019 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

在全球环境污染加剧的背景下, 研究和开发环境友好型热电能源转换材料是目前研究的重点之一[1][2]。由于硅化物热电材料的原料蕴藏丰富、价格低廉、不含有稀缺元素、组成元素无毒和比重小等优点, 相关研究受到国内外学者的关注。 Ca_2Si 为碱土金属硅化物, 导电类型为空穴占主导[3][4]。通过Ca蒸气和 Mg_2Si 反应来获得简单正交晶体结构 Ca_2Si , 再采用真空热压制备块体 Ca_2Si [5]。研究人员通过碱金属Na掺杂调控 Ca_2Si , 其电导率和热电优值得到了优化, 但电学性能还不太理想[6], 热学性能也需要进一步改善。形成固溶体是优化热电性能的主要措施之一[7][8][9][10]。由于 Ca_2Si 的电传输性质主要由钙的 $3d$ 、 $4s$ 、 $4p$ 层电子决定[4], 而Li的价电子数为1, Ca的价电子数为2, 碱金属Li掺杂置换Ca原子后, 形成的杂质能级靠近价带顶, 价带中的电子极易跃入此杂质能级, 使价带中产生空穴从而提高 Ca_2Si 的电导率, 达到优化热电功率因子的目的。

Li的相对原子质量为6.94, 而Ca的相对原子质量是40.08, 二者的相对原子质量有一定差别。此外, 两者的原子半径也存在差别, 利用Li原子部分置换Ca原子, 通过杂质原子与主体原子的原子半径和原子质量的差别, 继而增强对声子的散射, 降低 Ca_2Si 的晶格热导率, 从而优化 Ca_2Si 的热学性能。本研究通过在Ca位固溶Li实现电学性能和热学性能的协同调控提升 Ca_2Si 的热电性能。

2. 实验

2.1. 材料制备

钙颗粒(99.5%), 硅块(99.9999%)和锂颗粒(99.5%)材料分别依据 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 的原子百分比称重。在真空手套箱中将原材料依次添加到钽管中, 然后采用钨极氩弧焊法将钽管熔焊密封, 最后将其封装在石英管里面。熔炼温度为 1373 K, 熔炼时间为 24 h, 热压烧结温度为 1373 K、压力为 60 MPa、热压时间 2 h。热压后得到 $\Phi 12.1 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm}$ 的圆柱体块体样品。

2.2. 实验表征

分别采用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜(SEM)对块体样品的物相结构、断面形貌进行表征。采用自主研发的电导率/泽贝克系数测试系统在 300~873 K 范围内进行对样品的电学性能进行测量, 与商业化电学性能测试设备相比, 测试结果很接近, 误差在 $\pm 5\%$ 左右。在 300~873 K 温度区间, 热扩散系数(λ)采用 LFA457 激光导热系数测量仪进行测试, 差示扫描量热仪(Q20-DSC)测量材料的比热容(C_p)、阿基米德原理测量样品的密度(D), 将实验所得的热扩散系数(λ)、比热容(C_p)及样品的密度(D), 通过公式 $\lambda = \kappa/(DC_p)$ 计算出材料的热导率。在室温下采用 Accent HL5500PC 型霍尔测量系统对样品的霍尔系数进行测试。

3. 结果与讨论

3.1. 微观结构

图 1 为 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 块体材料的 XRD 图谱, 掺杂样品 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 的衍射峰均与 Ca_2Si 的特征峰吻合, 表明 Li 元素已经完全固溶到 Ca_2Si 的晶体结构中, 形成了固溶体合金。图中 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ 样品的衍射峰与 Ca_2Si 晶体结构的标准衍射卡(JCPDS 01-074-0170)完全对应。此外, 由图 1 可知, 各样品均出现了 Ca_5Si_3 第二相, 这是因为在熔炼合成及热压制备过程中存在 Ca 的挥发损失所导致的。由图 2 可知, 由于 Ca 的损失, 使材料成分位于 Ca_2Si 和 Ca_5Si_3 两相区, 因此最后得到了 Ca_2Si 和 Ca_5Si_3 。第二相 Ca_5Si_3 的存在将对电学性能和热学性能产生不利的影响, 熔炼前应根据熔炼温度和时间, 添加过量的 Ca, 弥补熔炼合成及热压制备过程中 Ca 的挥发损失, 以便得到单相 Ca_2Si 。

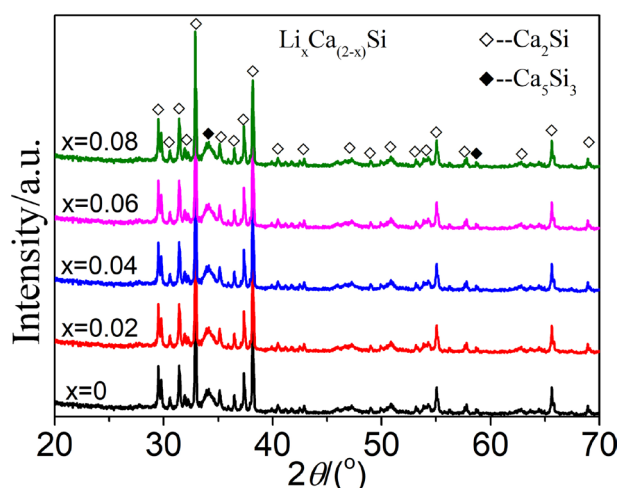


Figure 1. XRD patterns of the bulk $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) samples

图 1. $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 块体材料的 XRD 图谱

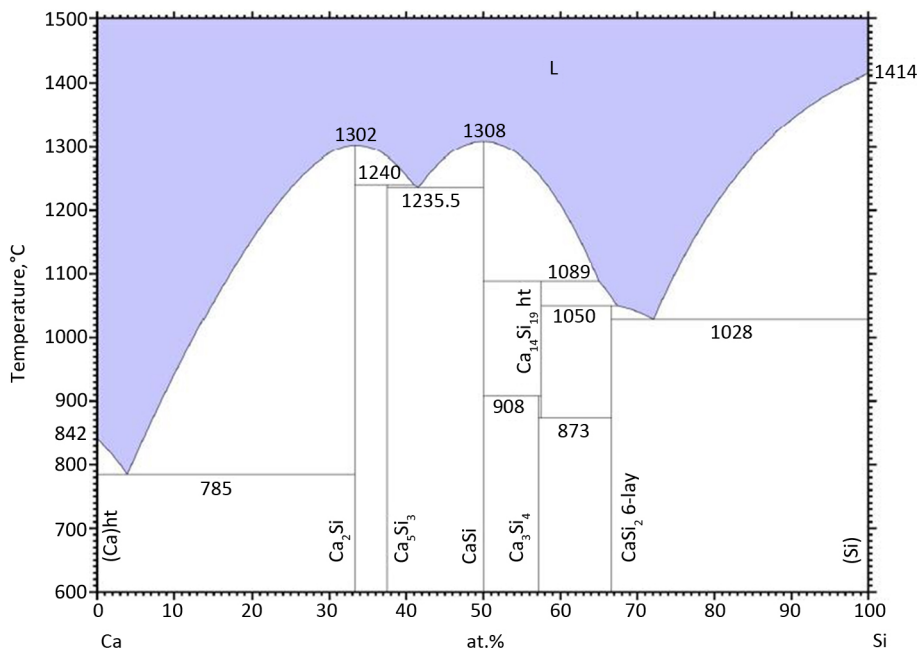


Figure 2. The binary phase diagram of Ca-Si

图 2. Ca-Si 二元相图[11]

图 3 是 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02$) 块体材料的断面 SEM 形貌, 其中图 3(a) 是 Ca_2Si 的断面 SEM 形貌, 图 3(b) 为 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0.02$) 的断面 SEM 形貌。如图所示, $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02$) 块体材料的组织较致密, 颗粒大小均匀, $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02$) 块体材料的平均颗粒尺寸大约 $2\sim 3\ \mu\text{m}$ 左右, 颗粒尺寸的大小对材料的电学性能、特别是热导率有影响。断面形貌中均匀分布一些内壁光滑的坑窝, 这表明材料有较好的韧性。其中 Ca_2Si 断面形貌中的坑窝较多, 表明 Li 掺杂后, 材料的韧性有一定程度地降低, 坑窝直径大约 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 左右。热压样品 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 的密度分别为 $2.03\ \text{g}/\text{cm}^3$, $2.11\ \text{g}/\text{cm}^3$, $2.05\ \text{g}/\text{cm}^3$, $2.08\ \text{g}/\text{cm}^3$ 和 $1.99\ \text{g}/\text{cm}^3$, 与 Ca_2Si 的理论密度 $2.17\ \text{g}/\text{cm}^3$ 比较接近。

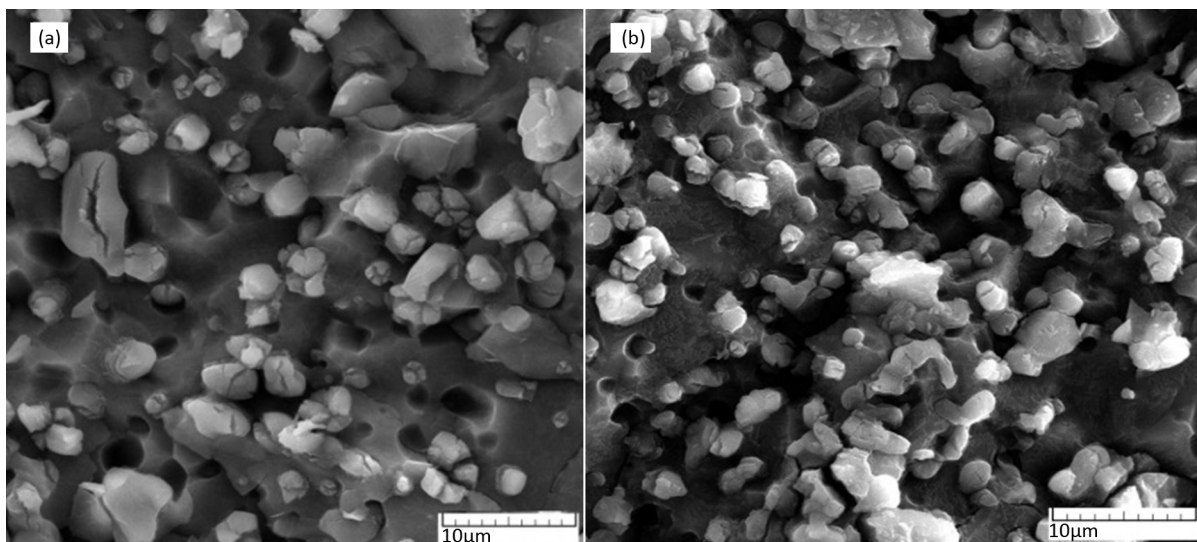


Figure 3. Cross-section SEM images of the bulk $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02$) samples

图 3. $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02$) 块体材料的断面 SEM 形貌

3.2. 热电性能

$\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 块体材料的电学性能与温度的关系曲线如图 4 所示。由图 4(a) 可知, 样品的电导率随温度的升高而降低, 表明了简并半导体特性。随着 Li 掺杂浓度的增加, Ca_2Si 的电导率逐渐增加, 这是由于 Li 的最外层电子数为 1, Ca 的最外层电子数为 2, 当 Li 部分替代 Ca 掺杂时, 形成受主掺杂, 使空穴浓度增加, 从表 1 所列出的实验数据可进一步印证。

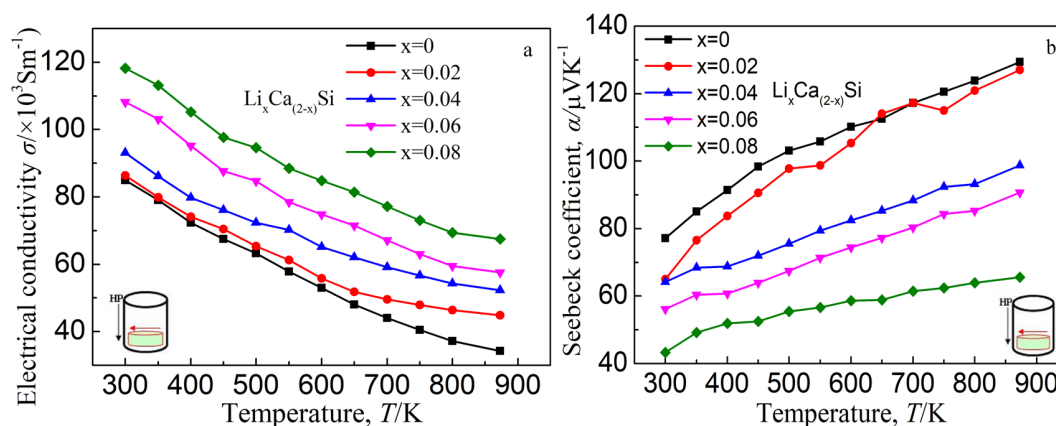


Figure 4. Temperature dependence of the electrical properties of $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)

图 4. $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 块体材料的电学性能与温度的关系

表 1 为 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 样品在室温时的霍尔系数、载流子浓度及迁移率, 由图可知, 随着 Li 掺杂浓度的增加, 载流子浓度逐渐增加, 所以电导率升高。

Table 1. Hall coefficient, Carrier concentration and mobility of the $\text{Ca}_2\text{Si}_{(1-x)}\text{Sn}_x$ samples at RT

表 1. $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ 样品在室温时的霍尔系数、载流子浓度及迁移率

样品 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$	霍尔系数 $R_H(10^{-7}\text{m}^2/\text{C})$	载流子浓度 $p(10^{19}/\text{cm}^3)$	迁移率 $\mu(\text{cm}^2/\text{Vs})$
X = 0	1.51	4.13	128
X = 0.02	1.43	4.35	123
X = 0.04	1.28	4.86	119
X = 0.06	0.98	6.34	106
X = 0.08	0.83	7.52	98

由图 4(b) 可知, Li 部分替代 Ca 后, 泽贝克斯系数仍为正值, 所有样品均表现出 P 型半导体传导特性。在 300~873 K 测量温度范围内, 所有掺杂样品的泽贝克斯系数都低于 Ca_2Si 的泽贝克斯系数, 而且随着 Li 掺杂浓度的增加, 泽贝克斯系数逐渐降低, 这是因为 Li 掺杂导致载流子浓度增加、电导率上升引起的。总之, Li 掺杂有效提升 Ca_2Si 电导率的同时, 其泽贝克斯系数相应减小。图 5 是 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 样品的功率因子与温度的关系曲线, 功率因子是泽贝克斯系数的平方与电导率的乘积。Li 部分替代 Ca 掺杂使 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ 电导率增加的同时, 泽贝克斯系数有较大损失, 特别是随着 Li 掺杂浓度的提高。在 300~873 K 温度范围内, 较高浓度掺杂的 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0.04, 0.06, 0.08$) 样品的功率因子均下降。在 650 K 到 873 K 的温度范围内, Li 掺杂浓度为 $x = 0.02$ 的功率因子与 Ca_2Si 的功率因子相比较, $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0.02$) 的功率因子在有所提高, 这主要是因为电导率增加的同时, 泽贝克斯系数有减小, 但其损失很小, 从而使功率因子增加。

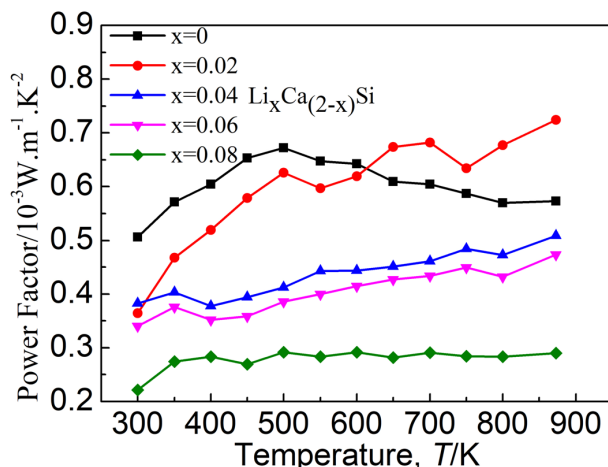


Figure 5. Temperature dependence of the power factor of $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)

图 5. $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 块体材料的功率因子与温度的关系

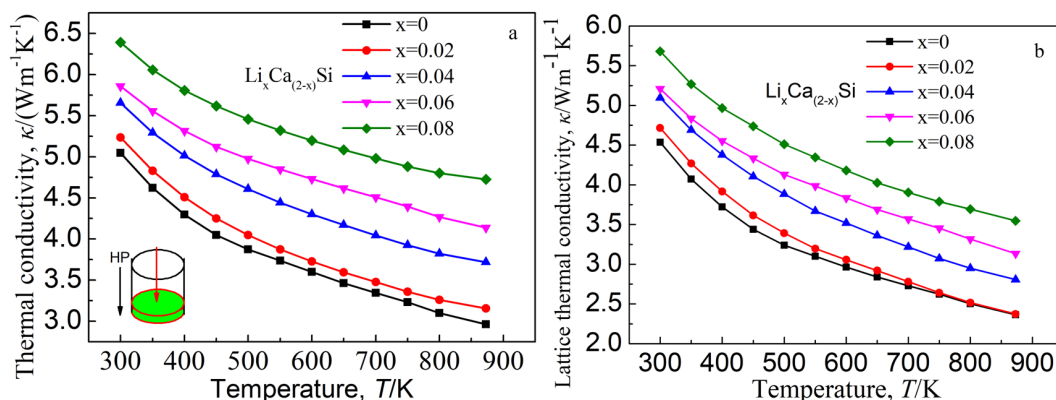


Figure 6. Temperature dependence of the thermal conductivity and lattice thermal conductivity of $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)

图 6. $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 的热导率及晶格热导率与温度的关系

$\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 的热导率、晶格热导率与温度的关系曲线如图 6 所示。图 6(a) 表明所有样品的热导率都随温度的升高而降低。在整个测量温度范围内, Li 掺杂后热导率均高于 Ca_2Si 的热导率, 并且随着 Li 掺杂浓度的增加, 热导率单调增大, 这是因为 Li 部分替代 Ca 掺杂, 形成受主掺杂, 使载流子浓度增加, 继而电导率升高导致 Ca_2Si 的热导率增加。众所周知, 由于决定材料热电性能的三个重要参数泽贝克系数、电导率和热导率之间是相互关联的, 泽贝克增加导致电导率减小, 而电导率升高会使泽贝克降低以及热导率增大。利用 $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ 关系式计算了晶格热导率, 其中 κ_L 为晶格热导率, κ_e 为载流子热导率, 其中 $\kappa_e = L_0\sigma T$, L_0 洛仑兹常数取 $2.0 \times 10^{-8} \text{V}^2\text{K}^{-2}$ 、 σ 为电导率、 T 为绝对温度。由图 6(b) 可知, 晶格热导率在总热导率中占主导, 晶格热导率随 Li 掺杂浓度的增大而升高, 进一步说明了 Li 掺杂提高了载流子浓度。

图 7 是 $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 的 zT 值与温度的关系曲线, 由图可知, Li 掺杂浓度为 ($x = 0.04, 0.06, 0.08$) 时, 热电性能优值在 300~873 K 温度范围内均没有得到优化, 由于较高浓度掺杂没有改善其电学性能和热学性能。Li 掺杂浓度为 $x = 0.02$ 时, 在 650 K 到 873 K 的温度范围内, 样品的电学性能得到了优化。与 Ca_2Si 的热导率相比较, $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0.02$) 的热导率有所增大, 但两者的热导率比

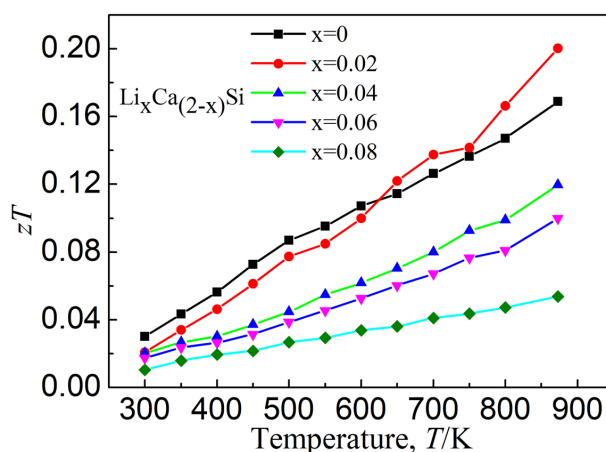


Figure 7. Temperature dependence of zT of $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$)

图 7. $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 块体材料的 zT 与温度的关系

较接近。Li 掺杂浓度为 $x = 0.02$ 的热电功率因子与 Ca_2Si 的相比较得到了改善，从而优化了 Ca_2Si 半导体材料高温区域的热电无量纲优值 zT 。

4. 结论

通过在 Ca 位固溶碱金属 Li，提高了空穴浓度，电导率随 Li 掺杂浓度的增加而升高，泽贝克系数则表现出相反地的变化规律，随 Li 掺杂浓度的增加而减小。在 650 K 到 873 K 的温度范围内，Li 掺杂浓度为 $x = 0.02$ 的热电功率因子与 Ca_2Si 的相比较得到了提高。随着 Li 掺杂浓度的增加，在 300~873 K 温度范围内， $\text{Li}_x\text{Ca}_{(2-x)}\text{Si}$ ($x = 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) 热导率逐渐升高，其中 $\text{Ca}_2\text{Si}_{(1-x)}\text{Sn}_x$ ($x = 0.02$) 的热导率与 Ca_2Si 的热导率很接近。Li 掺杂浓度为 $x = 0.02$ 时，在 650 K 到 873 K 的温度范围内的热电功率因子与 Ca_2Si 的相比较得到了改善，从而优化了 Ca_2Si 半导体材料高温区域的热电无量纲优值 zT 。

基金项目

国家自然科学基金资助项目(51461021)。

参考文献

- [1] Chen, Z.G., Shi, X.L., Zhao, L.D., *et al.* (2018) High-Performance SnSe Thermoelectric Materials: Progress and Future Challenge. *Progress in Materials Science*, **97**, 283-346. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.04.005>
- [2] Zhu, T.J., Liu, Y.T., Fu, C.G., *et al.* (2017) Compromise and Synergy in High-Efficiency Thermoelectric Materials. *Advanced Materials*, **29**, Article ID: 1605884. <https://doi.org/10.1002/adma.201702816>
- [3] Imai, Y., Watanabe, A. and Mukaida, M. (2003) Electronic Structures of Semiconducting Alkaline-Earth Metal Silicides. *Journal of Alloys and Compounds*, **358**, 257-263. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00037-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00037-9)
- [4] Migas, D.B., Miglio, L., Shaposhnikov, V.L., *et al.* (2003) Comparative Study of Structural, Electronic and Optical Properties of Ca_2Si , Ca_2Ge , Ca_2Sn and Ca_2Pb . *Physics Review B*, **67**, Article ID: 205203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.205203>
- [5] Wen, C., Nonomura, T., Kato, A. and Kenichi, Y. (2011) Electrical Properties of Ca_2Si Sintered Compact Synthesized by Spark Plasma Sintering. *Physics Procedia*, **11**, 106-109. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.01.038>
- [6] Wen, C., Nonomura, T., Isobe, K., *et al.* (2011) Effect of Na Addition on Electric Properties of Ca_2Si Sintered Compacts. *Materials Science and Engineering*, **18**, Article ID: 142014. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/18/14/142014>
- [7] 沈家骏, 方腾, 傅铁铮, 忻佳展, 赵新兵, 朱铁军. 热电材料中的晶格热导率[J]. 无机材料学报, 2019, 34(3): 260-268.

- [8] Yang, Y.B., Ying, P.Z., Wang, J.Z., *et al.* (2017) Enhancing the Thermoelectric Performance of Cu_3SnS_4 -Based Solid Solutions through Coordination of the Seebeck Coefficient and Carrier Concentration. *Journal of Materials Chemistry A*, **5**, 18808-18815. <https://doi.org/10.1039/C7TA05253G>
- [9] Duan, X.K., Hu, K.G., Ding, S.F., *et al.* (2015) Influence of Ga-Doping on the Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Ga}_x\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Alloy. *Progress in Natural Science: Materials International*, **25**, 29-33. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.01.003>
- [10] Duan, X.K., Hu, K.G., Ding, S.F., *et al.* (2015) Enhanced Thermoelectric Properties of n-Type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ by Indium and Sodium Co-Doping. *Functional Materials Letters*, **8**, Article ID: 1550008. <https://doi.org/10.1142/S1793604715500083>
- [11] Heyrman, M. and Chartrand, P. (2006) Thermodynamic Evaluation and Optimization of the Ca-Si System. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, **27**, 220-230. <https://doi.org/10.1361/154770306X109755>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网首页: <http://cnki.net/>, 点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”, 跳转至: <http://scholar.cnki.net/new>, 搜索框内直接输入文章标题, 即可查询;
或点击“高级检索”, 下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版: <http://www.cnki.net/old/>, 左侧选择“国际文献总库”进入, 搜索框直接输入文章标题, 即可查询。

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org