

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет ‘МИСиС’»

На правах рукописи

Элхули Абделмонеим Ибрагим Мансуб

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА НА ОСНОВЕ FeVSb

Специальность 1.3.11 – Физика полупроводников

Диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук,
доцент В.В. Ховайло

Москва – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	5
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	14
1.1 Термоэлектрические эффекты	14
1.1.1 Эффект Зеебека	14
1.1.2 Эффект Пельтье	15
1.1.3 Эффект Томсона	16
1.1.4 Соотношение Кельвина	16
1.2 Термоэлектрические свойства	16
1.2.1 Электропроводность	17
1.2.2 Коэффициент Зеебека	18
1.2.3 Теплопроводность	20
1.2.3.1 Решеточная теплопроводность	20
1.2.4 Термоэлектрическая добротность	22
1.3 Выбор материалов	23
1.4 Термоэлектрические материалы	24
1.5 Термоэлектрические генераторы и эффективность их работы	25
1.6 Сплавы полу-Гейслера	27
1.6.1 Кристаллическая структура и свойства	28
1.6.2 Обзор литературы на тему сплавов полу-Гейслера	29
1.6.3 Структурное разупорядочение в сплавах Гейслера	31
1.6.3.1 Дефекты замещения	32
1.6.3.2 Антиструктурные дефекты	33
1.6.3.3 Междоузельные дефекты	33
1.6.4 Создание композиционного материала с наноразмерными включениями	33
1.7 Система Fe-V-Sb	34
1.7.1 Изотермический разрез тройной системы Fe-V-Sb при 870 и 1070 К	34
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	38
2.1 Экспериментальные методы	38
2.1.1 Дуговая плавка	38
2.1.2 Индукционная плавка	39
2.1.3 Механическое легирование	40

2.1.3.1 Механический помол (МП)	41
2.1.3.2 Высокоэнергетический механический помол (ВМП).....	43
2.1.4 Консолидация.....	43
2.1.4.1 Искровое плазменное спекание.....	44
2.1.5 Термическая обработка	46
2.1.6 Шлифовка и полировка	46
2.1.6.1 Грубое шлифование.....	47
2.1.6.2 Механическая полировка.....	47
2.2 Структурные исследования	48
2.2.1 Образование рентгеновских лучей.....	48
2.2.1.1 Рентгеновская дифракция.....	49
2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия	50
2.3 Оборудование для измерения термоэлектрических свойств.....	52
2.3.1 Измерение теплопроводности.....	52
2.3.2 Четырехзондовый метод.....	54
2.3.3 Коэффициент Холла.....	57
ГЛАВА 3. ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ПОЛУ- ГЕЙСЛЕРА НА ОСНОВЕ FeVSb, ЛЕГИРОВАННЫХ Hf.....	59
3.1 Введение	59
3.2 Получение образцов	59
3.3 Обсуждение результатов.....	60
3.3.1 Структурные исследования.....	60
3.3.2 Транспортные и термоэлектрические свойства	67
Выводы по главе 3	75
ГЛАВА 4. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ПОЛУ- ГЕЙСЛЕРА FeVSb ПУТЕМ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ Hf-Ti.....	77
4.1 Введение	77
4.2 Получение образцов	77
4.3 Обсуждение результатов.....	78
4.3.1 Структурные исследования.....	78
4.3.2 Транспортные и термоэлектрические свойства	85
4.3.3 Расчеты	88
Выводы по главе 4	96

ГЛАВА 5. ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ Nb СПЛАВОВ $FeV_{0,64}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ ПОЛУ-ГЕЙСЛЕРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ДВУМЯ РЕЖИМАМИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОМОЛА	98
5.1 Введение	98
5.2 Получение образцов	98
5.3 Обсуждение результатов	99
5.3.1 Структурные исследования	99
5.3.2 Транспортные и термоэлектрические свойства	108
Выводы по главе 5	116
ВЫВОДЫ	118
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	120

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТЭ	Термоэлектрический
zT	Термоэлектрическая добротность
PF	Фактор мощности
DOS	Плотность состояний
SPB	Модель однодолинной зонной структуры
ФСЭК	Фононное стекло - электронный кристалл
ТЭГ	Термоэлектрический генератор
КВЭ	Количество валентных электронов
ДСК	Дифференциальная сканирующая калориметрия
ПТ	Переменный ток
МЛ	Механическое легирование
МП	Механический помол
ВМП	Высокоэнергетический механический помол
ИПС	Искровое плазменное спекание
ГП	Горячее прессование
РФА	Рентгенофазовый анализ
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ЭДС	Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ПК	Персональный компьютер

ВВЕДЕНИЕ

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Современный мир сталкивается с проблемой, связанной с возрастающим спросом на электрическую энергию, быстрым сокращением ресурсов ископаемого топлива и усилением парникового эффекта. Технологии использования возобновляемых источников энергии рассматриваются в качестве основных для решения данных проблем. К ним относятся технологии преобразования солнечной, ветровой и геотермальной энергии в электрическую. В 2008 году доля возобновляемых источников энергии составляла около 12,9 % от общего объема производства электроэнергии. Этот процент стремительно растет из-за различных факторов, таких как рост цен на ископаемое топливо и государственной политики по ограничению выбросов диоксида углерода CO_2 . Ключевая проблема, связанная с возобновляемыми источниками энергии, заключается в улавливании и хранении энергии. Среди различных видов технологий возобновляемых источников энергии термоэлектрическое (ТЭ) преобразование энергии вызывает огромный интерес и, как ожидается, сыграет важную роль в удовлетворении будущего мирового спроса на энергию [1,2].

Прямое преобразование тепловой энергии в электрическую и наоборот возможно с помощью реализации эффектов Зеебека или Пельтье. Значительное количество энергии, производимой в повседневной жизни, теряется в виде тепла. Например, при производстве электроэнергии около 65 % энергии, вырабатываемой на электростанции, теряется в виде отработанного тепла. Кроме того, порядка 67 % производимой энергии выделяется в виде бросового тепла и в процессе сгорания топлива в автомобиле [3,4]. В этом случае ТЭ устройства могут выступать в качестве генераторов энергии и предлагают многообещающий подход для рекуперации данной бросовой тепловой энергии, что невозможно сделать с помощью традиционных генераторов энергии. В дополнение к выработке электроэнергии, термоэлектрические устройства способны преобразовывать градиент напряжения в разность температур с использованием эффекта Пельтье; в результате они могут использоваться для различных применений в области отопления и охлаждения [5,6].

Цель и основные задачи работы

В последние десятилетия исследователями были разработаны различные методы повышения эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую и наоборот. Количественной характеристикой эффективности преобразования энергии конкретным

материалом является безразмерный коэффициент термоэлектрической добротности $zT = \sigma S^2 / \kappa T$, где σ электропроводность, S – коэффициент Зеебека, κ - теплопроводность, T - температура. Среди наиболее эффективных термоэлектрических материалов в области средних и высоких температур, выделяют класс соединений, называемых сплавами полу-Гейслера. Термоэлектрические материалы на основе сплавов полу-Гейслера привлекают большой интерес исследователей в течение последних десятилетий благодаря их термической стабильности, высоким значениям прочностных характеристик и перспективам в области термоэлектрической генерации энергии. Полу-Гейслеровы сплавы являются перспективными материалами для преобразования энергии в области средних и высоких температур, что близко к температурному диапазону большинства промышленных источников отработанного тепла. Такие сплавы, как $MNiSn$, $MCoSb$ ($M = Ti, Zr, Hf$) и $RFeSb$ ($R = V, Nb, Ta$) приобретают все большую популярность в качестве высокотемпературных термоэлектрических материалов как n -, так и p -типа проводимости благодаря своим выдающимся свойствам [7,8]. В последние годы было обнаружено, что сплавы полу-Гейслера на основе $FeVSb$, содержащие широко распространенные в земной коре элементы, демонстрируют отличные термоэлектрические свойства среди других сплавов полу-Гейслера [9–11]. Однако сплавам $FeVSb$ уделялось меньше внимания из-за их высокой теплопроводности [12,13]. Перспективный термоэлектрический материал должен обладать хорошими электрофизическими свойствами и низкой теплопроводностью, что приводит к увеличению значений термоэлектрической добротности zT . Поэтому в центре внимания данной диссертации является изучение сплавов полу-Гейслера на основе $FeVSb$, а именно снижение их теплопроводности при сохранении хороших электрофизических свойств.

На основании вышеизложенного *целью данной работы* является оптимизация электрофизических и тепловых свойств сплавов полу-Гейслера на основе $FeVSb$ путем изо- и гетероэлектронного замещения такими элементами, как Hf , Ti и Nb на позиции V .

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

– синтезировать образцы изучаемой системы методом дуговой/индукционной плавки с последующим механическим измельчением, консолидацией методом искрового плазменного спекания (ИПС) и дополнительным отжигом;

– исследовать структуру образцов методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС);

- провести измерения коэффициента Холла и на основе полученных данных определить холловскую подвижность и концентрацию носителей заряда;
- исследовать влияние легирования гафнием на термоэлектрическую добротность сплавов полу-Гейслера на основе FeVSb;
- исследовать влияние двойного замещения атомов Hf и Ti на позиции V на термоэлектрическую добротность сплавов полу-Гейслера $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$);
- получить мелкозернистые нанокompозиты сплавов полу-Гейслера номинального состава $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ ($x = 0; 0,15; 0,25; 0,40$) посредством механического помола и высокоэнергетического механического помола (ВМП) с последующим горячим прессованием.

Научная новизна

В данном диссертационном исследовании впервые было исследовано влияние легирования переходными элементами, такими как Hf, Ti и Nb, на термоэлектрические свойства сплавов полу-Гейслера FeVSb. Показано, что такое легирование приводит к увеличению интенсивности рассеяния фононов на точечных дефектах и, как следствие, к снижению решеточной теплопроводности сплавов. Было достигнуто существенное снижение теплопроводности (до 76 %) в зависимости от количества легирующего элемента.

Методы наноструктурирования были использованы для дальнейшего снижения решеточной теплопроводности. Впервые экспериментально показана возможность получения соединений полу-Гейслера на основе FeVSb методом механического измельчения с последующей консолидацией методом ИПС. Доказано, что данный метод является эффективным и быстрым способом получения наноструктурированных однофазных образцов с высокой относительной плотностью для всех составов.

Также было изучено влияние шарового помола в процессе получения сплавов на основе FeVSb на их термоэлектрические свойства. В связи с этим были изучены два различных режима: механического помола (МП) и высокоэнергетического механического помола (ВМП). Значительное повышение концентрации основных носителей заряда было обнаружено при использовании длительного механического помола.

Было достигнуто значительное улучшение электропроводности (до 80 %) в зависимости от концентрации легирующего элемента. Подобное улучшение обусловлено оптимизацией концентрации носителей заряда. Кроме того, было достигнуто заметное увеличение фактора мощности сплава полу-Гейслера состава FeVSb.

Экспериментальные данные по термоэлектрическим свойствам были проанализированы в рамках модели однозонной параболической зонной структуры в приближении рассеяния на акустических фонах. Расчеты в рамках данной модели были использованы для оптимизации термоэлектрических свойств конкретного материала.

Практическая значимость

В настоящее время многие группы исследователей по всему миру сосредоточены на повышении эффективности термоэлектрических материалов, что обусловлено появлением все большего числа применений, особенно для рекуперации бросового тепла. Термоэлектрические устройства обладают множеством функций и характеристик, которые привлекают значительный интерес к использованию этой технологии для широкого спектра применений. Термоэлектрические генераторы являются твердотельными устройствами, без вибрации, механических движущихся частей и вредных для окружающей среды газов. Они обладают высокой надежностью, небольшими размерами, отличаются простотой и безопасностью. Некоторые из них могут выдерживать экстремальные условия, включая давление, температуру, радиацию и ударную нагрузку. Хотя технология термоэлектрического преобразования энергии обладает экологическими преимуществами и может сыграть более значительную роль в решении энергетических задач будущего, низкая эффективность этих устройств ограничивает их использование в узкоспециализированных областях, где надежность, простота, длительный срок службы и размеры гораздо важнее эффективности и стоимости.

Термоэлектрическое преобразование энергии имеет широкий спектр применений в различных областях, таких как производство электроэнергии, охлаждение, кондиционирование воздуха, биомедицинские устройства и т.д. Помимо способности термоэлектрических материалов действовать в качестве твердотельных холодильников для различных применений охлаждения или тепловых насосов, в которых не используются какие-либо движущиеся части или вредные для окружающей среды жидкости, они широко используются в таких областях, как производство энергии для космических аппаратов, благодаря их высокой надежности. Практически все космические зонды, отправленные за пределы Марса, использовали тот или иной тип радиоизотопного термоэлектрического генератора, который использует тепло, выделяемое при радиоактивном распаде, для выработки электроэнергии. Некоторые из этих зондов работают уже более двадцати лет. Например, термоэлектрические генераторы широко использовались NASA для производства электроэнергии в ходе космических исследований, таких как полеты "Аполлона" на Луну и

"Викинга" на Марс. Говоря об устройствах для термоэлектрического охлаждения, то они широко использовались в охлаждении компьютеров, инфракрасных детекторов и лазерных диодов [14].

Положения, выносимые на защиту

1. Сплавы полу-Гейслера на основе FeVSb были успешно синтезированы методами дуговой/индукционной плавки с последующими процессами механического помола, искрового плазменного спекания и отжига. Данный подход позволяет синтезировать поликристаллические образцы высокой плотности с пониженным содержанием примесных фаз, однородной микроструктурой и гомогенным химическим составом.

2. Замещение V переходными химическими элементами, такими как Hf, Ti и Nb, приводит к увеличению степени рассеяния фононов, что позволяет значительно понизить теплопроводность материалов. Было достигнуто значительное снижение значений теплопроводности (на 57–76%) в зависимости от количества легирующего элемента за счет рассеяния фононов на точечных дефектах, возникших в силу отличия атомных радиусов и масс элементов матрицы и легирующих элементов.

3. Использование интенсивного механического помола при получении сплавов полу-Гейслера на основе FeVSb приводит к значительному увеличению электропроводности и увеличению концентрации основных носителей заряда примерно на порядок. Наблюдаемые изменения обусловлены образованием большого количества акцепторных дефектов в материале при механическом помоле. Было получено заметное улучшение электропроводности на 60–80%, что привело к увеличению фактора мощности материала.

4. Термоэлектрическая добротность zT исходного FeVSb была улучшена на ~43 % при комплексном легировании переходными химическими элементами. Это значительное улучшение объясняется соответствующим увеличением фактора мощности, а также снижением теплопроводности материала.

Достоверность результатов работы

Достоверность полученных результатов гарантируется воспроизводимостью результатов экспериментов, использованием современного сертифицированного оборудования и аттестованных методик измерения функциональных свойств материалов.

Образцы были синтезированы и получены в лаборатории «Перспективные энергоэффективные материалы» НИТУ «МИСиС». Образцы также были подготовлены совместно с научно-исследовательским центром керамических материалов «МИСиС». Воспроизводимость экспериментальных данных подтверждается серией измерений,

проведенных в научно-образовательном центре энергоэффективности НИТУ «МИСиС» совместно с научно-образовательным центром композиционных материалов НИТУ «МИСиС». Достоверность полученных результатов и их интерпретация была подтверждена участием автора в конференциях, а также публикациями в международных научных журналах.

Личный вклад автора

Автор провел подробный анализ литературных источников, относящихся к теме диссертации. Автором также была проведена разработка моделей для расчета термоэлектрических свойств композиционных материалов на основе сплавов полу-Гейслера. Кроме того, он синтезировал, охарактеризовал и изучил свойства термоэлектрических сплавов полу-Гейслера на основе FeVSb.

Апробация работы

Основные положения и результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях:

- International Conference “Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection Against CBRN Threats” (12-20.09.2019, Созополь, Болгария);
- 17-я Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения» (13-16.09.2021, г. Санкт-Петербург);
- 6th Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (25-29.04.2022, г. Владивосток).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science и входящих в перечень журналов, рекомендованных ВАК:

1. **A. El-Khouly**, A. Novitskii, A.M. Adam, A. Sedegov, A. Kalugina, D. Pankratova, D. Karpenkov, V. Khovaylo, Transport and thermoelectric properties of Hf-doped FeVSb half-Heusler alloys, J. Alloys Compd. 820 (2020) 153413. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153413>.
2. **A. El-Khouly**, A. Novitskii, I. Serhienko, A. Kalugina, A. Sedegov, D. Karpenkov, A. Voronin, V. Khovaylo, A.M. Adam, Optimizing the thermoelectric performance of FeVSb half-Heusler compound via Hf–Ti double doping, J. Power Sources. 477 (2020) 228768. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228768>.
3. **A. El-Khouly**, A.M. Adam, A. Novitskii, E.M.M. Ibrahim, I. Serhienko, A. Nafady, M.K. Kutzhanov, D. Karpenkov, A. Voronin, V. Khovaylo, Effects of spark plasma sintering on enhancing the thermoelectric performance of Hf–Ti doped VFeSb half-Heusler alloys, J. Phys. Chem. Solids. 150 (2021) 109848. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109848>.

4. **A. El-Khouly**, A.M. Adam, E.M.M. Ibrahim, A. Nafady, D. Karpenkov, A. Novitskii, A. Voronin, V. Khovaylo, E.M. Elsehly, Mechanical and thermoelectric properties of FeVSb-based half-Heusler alloys, J. Alloys Compd. 886 (2021) 161308. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161308>.
5. **A. El-Khouly**, A.M. Adam, Y. Altowairqi, I. Serhiienko, E. Chernyshova, A. Ivanova, V.L. Kurichenko, A. Sedegov, D. Karpenkov, A. Novitskii, A. Voronin, V. Khovaylo, Transport and thermoelectric properties of Nb-doped $\text{FeV}_{0.64}\text{Hf}_{0.16}\text{Ti}_{0.2}\text{Sb}$ half-Heusler alloys synthesized by two ball milling regimes, J. Alloys Compd. 890 (2022) 161838. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161838>.

Структура и объем диссертации

Кандидатская диссертация изложена на 127 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав, выводов и списка литературы, включающего 108 наименований. Работа иллюстрирована 9 таблицами и 67 рисунками.

Благодарности

Для авторы было большим удовольствием получить возможность учиться за границей во время аспирантуры, предоставленной при финансовой поддержке в рамках совместной исполнительской программы между Арабской Республикой Египет и Российской Федерацией. Автор выражает искреннюю благодарность всем сотрудникам Национального университета науки и технологий «МИСиС» за их помощь и поддержку. Автор выражает свою особую признательность и благодарность научному руководителю, д.ф. - м.н, профессору В.В. Ховайло, который поддерживал его на протяжении выполнения всей диссертации своим терпением и знаниями. Также автор благодарен ему за постоянную помощь, руководство и дружелюбное отношение. Научный руководитель всегда поощрял автора докопаться до сути каждой проблемы и помогал полностью понять ее. Кроме того, автор благодарен ему за свободу, которую ему дали во время выполнения диссертации. Также автор очень благодарен ему за время и усилия, потраченные на руководство этой диссертацией.

Также автор хотел бы поблагодарить всех сотрудников Научно-образовательного центра энергоэффективности, кафедры функциональных наносистем и высокотемпературных материалов, которые был источником дружбы и большой поддержки. Особую благодарность автор выражает А.И. Воронину, Д.Ю. Карпенкову, А.П. Новицкому, И.А. Сергиенко, А.С. Седегову, В.Л. Куриченко, Д.С. Пашковой, которые всегда были готовы помочь и давали советы и рекомендации на всех этапах работы. Наконец, автор благодарен своей семье за их

поддержку, воодушевление и бесконечную любовь во время выполнения моей диссертационной работы и на протяжении всей моей жизни.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Термоэлектрические эффекты

1.1.1 Эффект Зеебека

Эффект Зеебека был открыт немецким физиком Томасом Иоганном Зеебеком в 1821 году [15]. Если два разнородных проводника соединены электрически последовательно и термически параллельно, и один спай (А) поддерживается при более высокой температуре по сравнению с другим (В), как показано на рисунке 1.1, то между ними создается электродвижущая сила V , которая пропорциональна градиенту температуры. Взаимосвязь между разностью температур (ΔT) и электрическим полем (ΔV) называется эффектом Зеебека и описывается в соответствии с формулой (1.1).

$$S_{AB} = S_A - S_B = \frac{\Delta V}{\Delta T}, \quad (1.1)$$

где S – коэффициент Зеебека материала, В/К.

Значения коэффициента Зеебека S могут быть положительными или отрицательными, в зависимости от того, какие носители заряда преобладают в материале – дырки или электроны, соответственно.

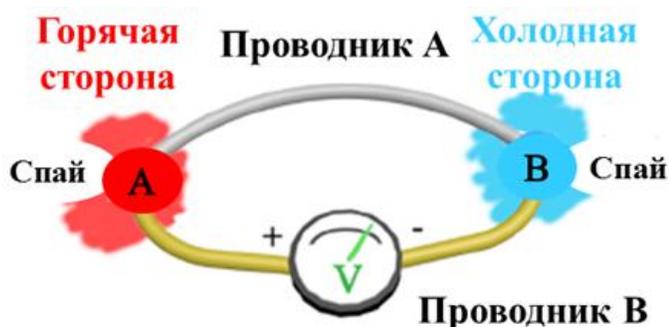


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение эффектов Зеебека и Пельтье

Данный эффект используется для выработки электроэнергии при преобразовании тепловой энергии в электрическую в термоэлектрическом модуле, состоящем из двух различных термоэлектрических материалов (полупроводников n - и p -типа проводимости), как

показано на рисунке 1.2(а). На горячем конце энергия носителей заряда выше, чем на холодном. Это различие вызывает диффузию носителей заряда с горячей стороны на холодную сторону. Разделение зарядов в материале создает электрическое поле и, следовательно, разницу потенциалов между двумя сторонами.

1.1.2 Эффект Пельтье

Некоторое время спустя другой эффект был открыт французским физиком Жаном Шарлем Пельтье [16], который заметил изменения температуры на спае двух разнородных проводников, когда электрический ток (I) проходит через соединение между двумя разнородными проводниками, что представлено на рисунке 1.1. Как правило, количество теплоты Q на спаях связана с коэффициентами Пельтье обоих материалов Π_A и Π_B и током, протекающим через материалы, как описано в уравнении (1.2).

$$Q_{\text{Пельтье}} = \Pi_{AB} \cdot I = (\Pi_A - \Pi_B) \cdot I. \quad (1.2)$$

Было обнаружено, что тепло поглощается в одном спае и отводится в другом, в зависимости от направления протекания электрического тока. На рисунке 1.2(б) представлено схема эффекта Пельтье в применении холодильника, который может охлаждать предметы без каких-либо движущихся частей или циркулирующей жидкости.

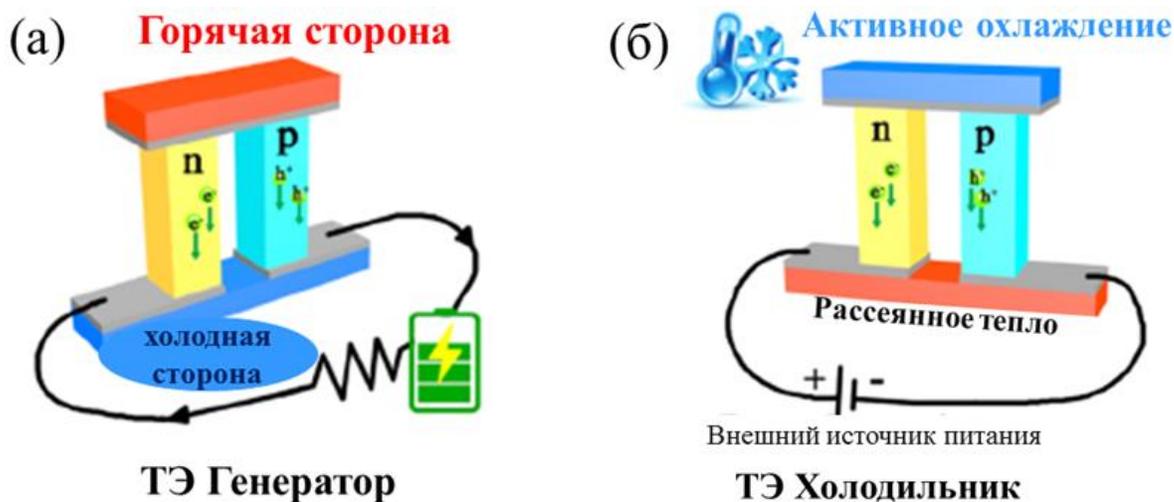


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение (а) термоэлектрического генератора и (б) термоэлектрического холодильника

1.1.3 Эффект Томсона

Третий термоэлектрический эффект был открыт Вильямом Томсоном в 1851 году [17], устанавливающий соотношение между эффектами Зеебека и Пельтье. Когда электрический ток I протекает через однородный проводник, располагаемый при градиенте температур ΔT , теплота Томсона (Q_T) выделяется или поглощается пропорционально величине электрического тока и разнице температур в соответствии с формулой (1.3)

$$Q_T = \beta \cdot I \cdot \Delta T, \quad (1.3)$$

где β – коэффициент Томсона, В/К.

1.1.4 Соотношение Кельвина

В 1854 году Лорд Кельвин (Вильям Томсон) открыл соотношение между тремя термоэлектрическими эффектами, основываясь на фундаментальных законах термодинамики. Первое соотношение Кельвина выражается формулой (1.4):

$$\beta = T \cdot \frac{dS}{dT}, \quad (1.4)$$

где T – абсолютная температура, К.

Данное соотношение отображает взаимосвязь коэффициентов Зеебека и Томсона. Второе соотношение Кельвина отражает связь между коэффициентами Пельтье и Зеебека и представлено выражением (1.5):

$$P = T \cdot S. \quad (1.5)$$

Данные соотношение были экспериментально подтверждены для многих термоэлектрических материалов.

1.2 Термоэлектрические свойства

Термоэлектрические эффекты связаны с переносом заряда или тепла в материале с помощью внешнего источника тепла или энергии. Существует несколько физических свойств, которые способствуют тепловому и электрическому переносу. Таким образом, необходимо понять взаимосвязь между этими свойствами, чтобы объяснить термоэлектрические эффекты.

1.2.1 Электропроводность

Электропроводность – это перенос электрических зарядов в материале, возникающий в результате приложения электрического поля. В классической модели Друде, электропроводность в твердом теле может быть записана в соответствии с формулой (1.6)

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu, \quad (1.6)$$

где ρ – удельная электропроводность, Ом·м;
 n – концентрация носителей заряда, см⁻³;
 e – элементарный электрический заряд, Кл.

Из уравнения (1.6) видно, что для достижения высоких значений электропроводности σ необходимо достижение высоких значений концентрации носителей заряда n . Подвижность μ носителей заряда является функцией эффективной массы m^* , что представлено в выражении (1.7).

$$\mu = e\tau/m^*, \quad (1.7)$$

где m^* - эффективная масса;
 τ – время релаксации, определяемое как среднее время между соударениями носителей заряда, с.

Известно, что тяжелые носители заряда будут двигаться медленно, что приведет к снижению подвижности и, следовательно, к снижению электропроводности. В полупроводниках носители заряда, участвующие в проводимости, должны возбуждаться и преодолевать энергетический барьер, так называемую запрещенную зону. Зависимость электропроводности σ от ширины запрещенной зоны E_g представлена выражением (1.8) [18].

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right), \quad (1.8)$$

где k_B – постоянная Больцмана, Дж/К;
 T – абсолютная температура, К.

Из выражения (1.8) очевидно, что материалы, обладающие низкими значениями ширины запрещенной зоны, обладают высокими значениями электропроводности. Данное выражение также может быть использовано для оценки ширины запрещенной зоны в полупроводниковом материале, если имеются данные о температурной зависимости электропроводности σ (или электросопротивления ρ).

1.2.2 Коэффициент Зеебека

Как обсуждалось в разделе 1.1.1, количественно величина эффекта Зеебека описывается коэффициентом Зеебека S , который определяется как отношение разности потенциалов, возникающей вследствие возникновения разности температур, к разности температур, что представлено в уравнении (1.1). Так как в полупроводниках присутствует 2 типа носителей заряда – электроны и дырки, то они будут двигаться к холодной стороне, уменьшая абсолютные значения коэффициента Зеебека. Значения коэффициента Зеебека при присутствии носителей заряда двух типов описывается формулой (1.9) [19].

$$S = \frac{S_n \sigma_n + S_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p}, \quad (1.9)$$

где S – коэффициент Зеебека материала, В/К;

S_n – вклад электронов в общий коэффициент Зеебека, В/К;

S_p – вклад дырок в общий коэффициент Зеебека, В/К;

σ_n – вклад электронов в общую электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹;

σ_p – вклад дырок в общую электропроводность, Ом⁻¹·см⁻¹;

S_n возникает вследствие вклада электронов в общие процессы переноса заряда и имеет отрицательные значения, в то время как S_p возникает вследствие участия дырок в проводимости и принимает положительные значения. Если S_n и S_p будут иметь высокие значения, то оба вклада компенсируют друг друга и суммарный коэффициент Зеебека для материала будет значительно ниже, чем если бы в материале преобладал один тип носителей заряда. Описанное выше также объясняет падение значений коэффициента Зеебека S в области высоких температур для большинства легированных полупроводниковых материалов, где неосновные носители заряда преодолевают запрещенную зону, приводя к более низким значениям S .

Для металлов и сильно легированных полупроводниковых материалов, коэффициент Зеебека описывается в соответствии с уравнением (1.10) и называется выражением Мотта [20]:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \left\{ \frac{d \ln \sigma(E)}{dE} \right\}_{E=E_F}, \quad (1.10)$$

где k_B – постоянная Больцмана, Дж/К;
 $\sigma(E)$ – зависимость электропроводности от энергии;
 E_F – энергия Ферми.

Отношение Мотта демонстрирует взаимосвязь между коэффициентом Зеебека и электропроводностью. Данное выражение может быть упрощено в рамках параболической зонной структуры в приближении независимого от энергии рассеяния носителей заряда и имеет вид, представленный формулой (1.11) [21]:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m_d^* T \left(\frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1.11)$$

где n – концентрация носителей заряда, см⁻³;
 h – постоянная Планка, Дж·с;
 m_d^* – эффективная масса плотности состояний вблизи уровня Ферми.

В свою очередь, эффективная масса плотности состояний связана с эффективной массой одной зоны и описывается уравнением (1.12) [22].

$$m_d^* = (N_V)^{2/3} m_b^*, \quad (1.12)$$

где N_V – число изоэнергетических поверхностей в I зоне Бриллюэна.

Как видно из уравнения (1.11), концентрация носителей заряда и эффективная масса плотности состояний противоположно влияют на значения коэффициента Зеебека и электропроводность. Увеличение концентрации носителей заряда, очевидно, приводит к увеличению значений электропроводности и уменьшению значений коэффициента Зеебека, в то время как увеличение эффективной массы плотности состояний приведет к обратному эффекту.

1.2.3 Теплопроводность

Перенос тепла в материале происходит при участии носителей заряда и квантов колебания кристаллической решетки (фононов). Для металлов и полупроводниковых материалов, теплопроводность может быть представлена в виде суммы двух независимых слагаемых, представленных в уравнении (1.13):

$$\kappa = \kappa_{эл} + \kappa_{реш}, \quad (1.13)$$

где $\kappa_{эл}$ – электронная теплопроводность, Вт·м⁻¹·К⁻¹;

$\kappa_{реш}$ – решеточная теплопроводность, Вт·м⁻¹·К⁻¹.

Электронная составляющая теплопроводности $\kappa_{эл}$ может быть вычислена при помощи известного закона Видемана-Франца [23] как $\kappa_{эл} = L\sigma T$ (L – число Лоренца, Вт·Ом·К⁻²). Для металлов и вырожденных полупроводников, число Лоренца описывается формулой (1.14):

$$L = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 = 2,44 \cdot 10^{-8} \text{ Вт} \cdot \text{Ом} \cdot \text{К}^{-2}, \quad (1.14)$$

Для невырожденного полупроводника, в работе [24] было предложено упрощенное выражение для расчета числа Лоренца, представленное в уравнении (1.15):

$$L = 1.5 + \exp \left[-\frac{|S|}{116} \right]. \quad (1.15)$$

Таким образом, экспериментальные данные по измерению коэффициента Зеебека могут быть применены к расчетам числа Лоренца.

1.2.3.1 Решеточная теплопроводность

Одним из вкладов в общую теплопроводность материала является перенос тепла квантами колебания кристаллической решетки – фононами. В приближении классической кинетической теории, значения решеточной теплопроводности могут быть описаны в соответствии с выражением (1.16) [25].

$$\kappa_{\text{реш}} = \frac{1}{3} \alpha C_p v_m l_{\text{ph}}, \quad (1.16)$$

где α – плотность образца, кг/м³;
 C_p – теплоемкость вещества при постоянном объеме, Дж/(м³·К);
 v_m – средняя скорость звука в материале, м/с;
 l_{ph} – средняя длина свободного пробега фононов, м.

Средняя скорость звука в материале оценивается в соответствии с выражением (1.17):

$$v_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{v_t^3} + \frac{2}{v_l^3} \right) \right]^{-1/3}, \quad (1.17)$$

где v_t – поперечная скорость звука в материале, м/с;
 v_l – продольная скорость звука в материале, м/с.

Фононы взаимодействуют с другими фононами или рассеиваются на дефектах, примесях, или границах зерен при прохождении через материал. Расстояние, которое проходят фононы, определяется частотой их рассеяния и временем релаксации в соответствии с уравнением (1.18):

$$l_{\text{ph}} = v_{\text{ph}} \tau, \quad (1.18)$$

где τ – время релаксации фононов при различных механизмах рассеяния, таких как фонон-фононное рассеяние (процессы переброса), рассеяние фононов на примесях, границах зерен и электронах.

Каждый механизм рассеяния может быть определен скоростью релаксации ($1/\tau$), а общий процесс рассеяния может быть оценен с помощью правила Матиссена, представленного в формуле (1.19) [26]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_U} + \frac{1}{\tau_M} + \frac{1}{\tau_B} + \frac{1}{\tau_{\text{ph-e}}}, \quad (1.19)$$

где τ_U – время релаксации процессов фонон-фононного рассеяния, с;
 τ_M – время релаксации процессов рассеяния фононов на примесях, с;
 τ_B – время релаксации процессов рассеяния фононов на границах зерен, с;
 $\tau_{\text{ph-e}}$ – время релаксации процессов электрон-фононного рассеяния, с.

1.2.4 Термоэлектрическая добротность

Принимая во внимание все параметры и их взаимосвязи, которые вносят вклад в термоэлектрические эффекты, эффективность термоэлектрического преобразования оценивается при помощи безразмерного коэффициента термоэлектрической добротности zT , определяемого по формуле (1.20):

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (1.20)$$

Для увеличения значений zT материала, необходимо увеличение значений произведения множителей, находящихся в числителе, называемых фактором мощности (power factor, PF), и одновременное уменьшение значений теплопроводности κ . Подобная оптимизация термоэлектрической добротности может быть достигнута путем нескольких общих подходов.

Наиболее важными из них являются исследование соединений со сложными структурами, легирование тяжелыми атомами, наличие включений и/или примесей, образование твердых растворов, также увеличение длины границ зерен и формирование мелкозернистой нанокомпозитной системы. Это приводит к предложению концепции электронного кристалла - фононного стекла (ФСЭК) [27]. Эта концепция была предложена Гленом Слэком для максимизации значения zT для термоэлектрических материалов, в которой говорится, что лучший термоэлектрический материал должен обладать тепловыми свойствами, подобно стеклу, и электрическими свойствами, подобно упорядоченному кристаллу, т.е. проводить тепло, подобно изолятору, и проводить электричество, подобно хорошему проводнику.

К сожалению, материалов с подобным набором свойств в природе практически не существует. Как представлено на рисунке 1.3, металлы обладают одновременно высокими значениями электропроводности, низкими значениями коэффициента Зеебека и высокими значениями теплопроводности, в то время как в изоляторах наблюдается обратная ситуация: материалы данного класса обладают низкими значениями теплопроводности, высокими значениями коэффициента Зеебека и низкими значениями теплопроводности. Оптимизация данных свойств материала является непростой задачей, поскольку все три термоэлектрических свойства связаны между собой и определяются электронной структурой материала. По данной причине оптимизация одного свойства независимо от другого является нетривиальной задачей.

В частности, увеличение электропроводности σ путем увеличения концентрации основных носителей заряда приводит к увеличению значений теплопроводности κ за счет увеличения ее электронной составляющей. Как представлено на рисунке 1.3, наилучшими кандидатами для термоэлектрического применения являются сильно легированные полупроводники с концентрацией основных носителей заряда порядка $10^{19} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [22].

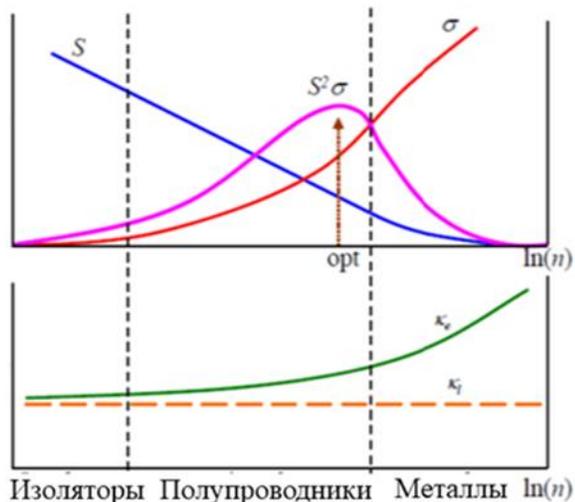


Рисунок 1.3 – Концентрационные зависимости коэффициента Зеебека, электропроводности и теплопроводности для металлов, изоляторов и полупроводников

1.3 Выбор материалов

Как показано в предыдущих примерах, за последние 20 лет были исследованы и разработаны многочисленные системы термоэлектрических материалов. Большинство уже известных ТЭ материалов были усовершенствованы и разработаны новые классы, что привело к значительному улучшению значений zT , которые являются оптимальными в различных температурных диапазонах. Чтобы быть эффективным и пригодным для крупномасштабного производства генераторов энергии, материал должен соответствовать нескольким требованиям, как показано на рисунке 1.4. Во-первых, выбранные исходные материалы должны быть нетоксичным, дешевым и распространенными в земной коре. Во-вторых, производственный процесс должен быть надежным и совместимым с производством большого объема материалов в день. Наконец, разработанные материалы должны обладать приемлемыми термоэлектрическими свойствами в интересующем температурном диапазоне

для конечного применения. Они также должны быть термически и химически стабильными в различных средах и обладать достаточными механическими свойствами.



Рисунок 1.4 – Требования к термоэлектрическим материалам

1.4 Термоэлектрические материалы

Термоэлектрическая добротность для различных ТЭ материалов демонстрирует отчетливую температурную зависимость, как показано на рисунке 1.5. Типичными термоэлектрическими материалами, широко исследуемыми в наши дни, Bi_2Te_3 [28,29], PbTe [30,31], скуттерудитов [32,33], сплавов полу-Гейслера [13,34], и твердых растворов системы Si-Ge [35,36]. Интересно, что каждый материал ТЕ демонстрирует определенную температурную область, в которой zT достигает максимального значения. Например, соединения на основе Bi_2Te_3 демонстрируют максимум термоэлектрической добротности в температурном интервале от комнатной температуры до $200\text{ }^\circ\text{C}$, в то время как соединения на основе Si-Ge подходят для высокотемпературных применений ($> 800\text{ }^\circ\text{C}$). Для источников тепла в среднетемпературном интервале от 500 до $800\text{ }^\circ\text{C}$, таких как выхлопные газы автомобилей и промышленные отходы, в основном изучаются халькогениды свинца (PbTe и PbSe), скуттерудиты и сплавы полу-Гейслера. Однако факторами, ограничивающими крупномасштабное производство термоэлектрических модулей на основе PbTe / PbSe , является высокая токсичность Pb и низкие значения прочностных характеристик материалов. Скуттерудиты не являются термически стабильными и в их состав входят редкоземельные элементы, содержание которых чрезвычайно мало в земной коре. В этом контексте, для среднетемпературного применения становятся наиболее интересны термоэлектрические

материалы на основе сплавов полу-Гейслера, состоящие из экологически чистых элементов и обладающие термической и химической стабильностью, а также высокими значениями механических свойств.

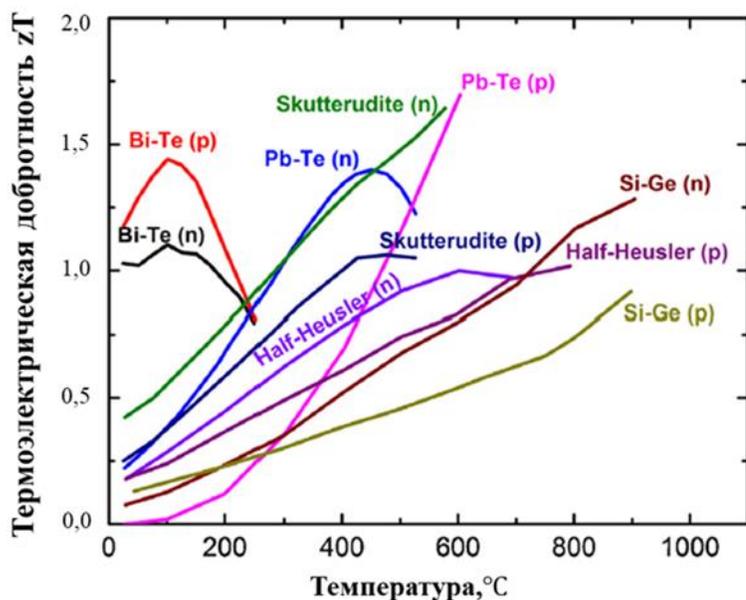


Рисунок 1.5 – Температурная зависимость термоэлектрической добротности для наиболее исследуемых на сегодняшний день ТЭ материалов [13,28–36].

1.5 Термоэлектрические генераторы и эффективность их работы

Термоэлектрическое преобразование энергии вызывает все больший интерес исследователей как многообещающая технология преобразования бросового тепла в электрическую энергию. Устройство для выработки электрической энергии путем из тепловой на основе термоэлектрических материалов получило название термоэлектрических генераторов (ТЭГ). Термоэлектрический генератор состоит из ТЭ материалов *n*- и *p*-типа проводимости, соединенных последовательно или параллельно, что представлено на рисунке 1.6. Когда разность температур прикладывается к термоэлектрическим материалам, на ветвях ТЭГ создается электрическое поле, и ток течет через ветви *n*- и *p*-типа проводимости во внешнюю цепь через металлические электроды. Обычно большое количество полупроводниковых пар расположены на изоляционной пластине. Одна из ветвей контактирует с источником тепла, а другая – отводит тепло, создавая температурный градиент в термоэлектрическом материале.

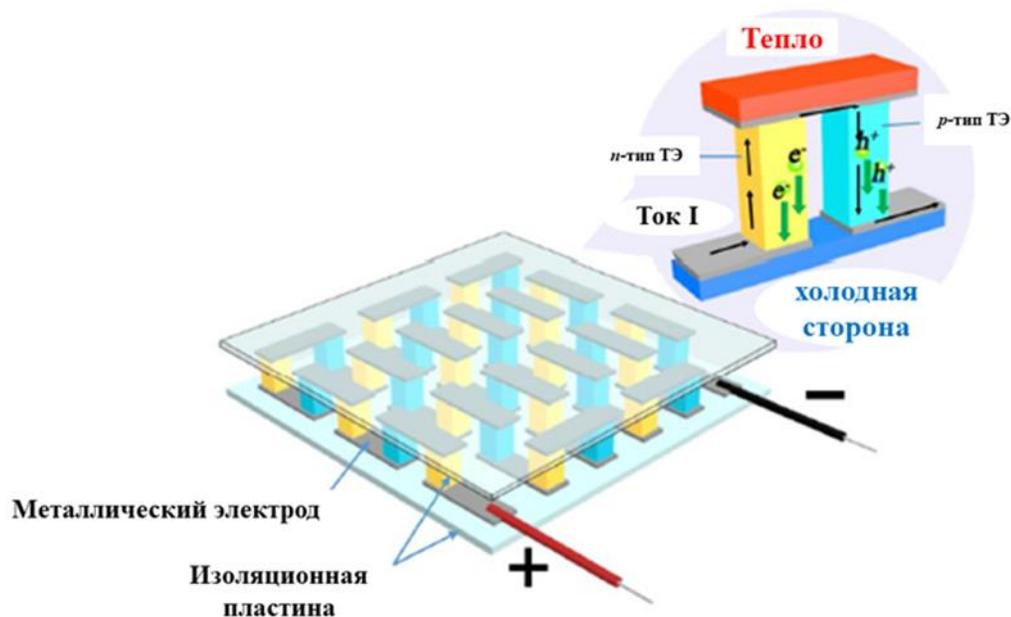


Рисунок 1.6 – Схематическое изображение термоэлектрического модуля и детальное устройство термоэлектрической пары в данном модуле

Эффективность преобразования термоэлектрического генератора определяется в соответствии в уравнением (1.21):

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + zT} - 1}{\sqrt{1 + zT} + T_c/T_h}, \quad (1.21)$$

где T_h – температура горячей стороны, К;
 T_c – температура холодной стороны, К.

Уравнение подразумевает, что более высокая эффективность преобразования ТЭГ объясняется как более высоким средним значением термоэлектрической добротности материала, так и большей разницей температур между горячей и холодной сторонами. На рисунке 1.7 показаны теоретические расчеты эффективности преобразования ТЭГ (η) в зависимости от температуры горячей стороны (T_h) и среднего значения термоэлектрической добротности, zT для термоэлектрических материалов при сохранении температуры холодной стороны (T_c) постоянной на уровне 373 К. Очевидно, что более высокая температура горячей стороны повышает эффективность преобразования, а улучшение zT материала приводит к дальнейшему повышению эффективности. Термоэлектрический генератор со средним $zT \sim 2,0$

может преобразовывать тепловую энергию в электрическую с эффективностью 20% при температуре горячей стороны 1000 К.

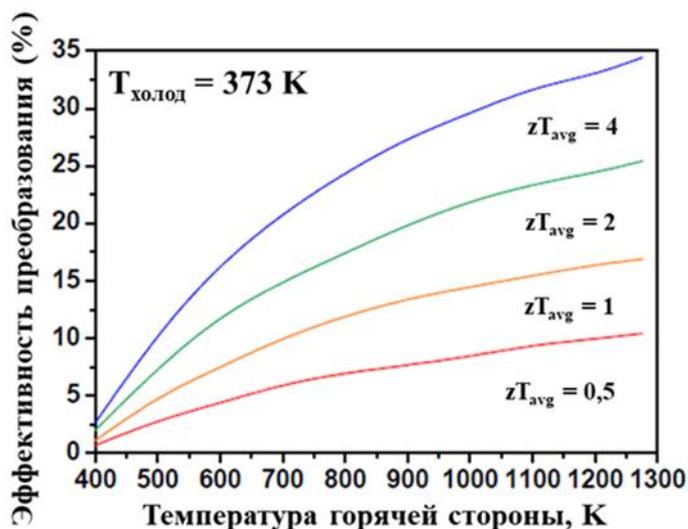


Рисунок 1.7 – Теоретические расчеты эффективности ТЭГ как зависимость от температуры горячей стороны и средней термоэлектрической добротности zT [37].

1.6 Сплавы полу-Гейслера

Одним из классов объемных термоэлектрических материалов, привлекающих внимание исследователей как потенциальных материалов для термоэлектрического преобразования, являются соединения класса полу-Гейслеров [7]. Сплавы Гейслера известны исследователям уже более 100 лет. Соединения названы в честь Фридриха Гейслера, немецкого горного инженера и химика, который в 1903 году обнаружил, что сплавы системы Cu-Mn-Al являются ферромагнитными, хотя сплав состоит из неферромагнитных элементов [38]. Это открытие привело к открытию множества структурных классов материалов, включая сплавы полу-Гейслера и сплавы Гейслера, которые относятся к $C1_b$ и $L2_1$ структурным типам, соответственно. Эти тройные полупроводниковые или металлические соединения с соотношением элементов 1:1:1 известны как сплавы полу-Гейслера с общей формулой XYZ и 2:1:1 известны как сплавы Гейслера с общей формулой X_2YZ , где X может быть переходным металлом, благородным металлом или редкоземельным металлом, Y может быть переходным металлом или благородным металлом, а Z - основная группа элементов. На рисунке 1.8 показан обзор возможных комбинаций элементов, образующих эти материалы.

X_2YZ Сплавы Гейслера XYZ Сплавы полу-Гейслера																																																																													
H 2.20																	He																																																												
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne																																																												
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar																																																												
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00																																																												
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60																																																												
Cs 0.79	Ba 0.89											Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn																																																			
Fr 0.70	Ra 0.90																																																																												
<table border="1"> <tr> <td>La</td><td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>1.10</td><td>1.12</td><td>1.13</td><td>1.14</td><td>1.13</td><td>1.17</td><td>1.20</td><td>1.20</td><td>1.10</td><td>1.22</td><td>1.23</td><td>1.24</td><td>1.25</td><td>1.10</td><td>1.27</td> </tr> <tr> <td>Ac</td><td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> <tr> <td>1.10</td><td>1.30</td><td>1.50</td><td>1.70</td><td>1.30</td><td>1.28</td><td>1.13</td><td>1.28</td><td>1.30</td><td>1.30</td><td>1.30</td><td>1.30</td><td>1.30</td><td>1.30</td><td>1.30</td> </tr> </table>																		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	1.10	1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.20	1.20	1.10	1.22	1.23	1.24	1.25	1.10	1.27	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	1.10	1.30	1.50	1.70	1.30	1.28	1.13	1.28	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																															
1.10	1.12	1.13	1.14	1.13	1.17	1.20	1.20	1.10	1.22	1.23	1.24	1.25	1.10	1.27																																																															
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																															
1.10	1.30	1.50	1.70	1.30	1.28	1.13	1.28	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30	1.30																																																															

Рисунок 1.8 – Периодическая таблица элементов с возможными комбинациями сплавов Гейслера

1.6.1 Кристаллическая структура и свойства

Полу-Гейслеры кристаллизуются со структурным типом MgAgAs с пространственной группой $F\bar{4}3m$, где атомы X, Y и Z образуют три заполненных взаимопроникающих гранецентрированных подрешетки с одной вакантной гранецентрированной подрешеткой, занимающие позиции Вайкоффа. Атомы X занимают позиции 4c (1/4, 1/4, 1/4), атомы Y занимают позиции 4b (1/2, 1/2, 1/2), атомы Z занимают позиции 4a (0, 0, 0). Четвертая гранецентрированная подрешетка, находящаяся на позициях (3/4, 3/4, 3/4) остается вакантной, что представлено на рисунке 1.9(а). Эту структуру можно понимать как подрешетку типа ZnS, образованную одним атомом X (4c) и атомом Z (4a), тогда как Y занимает октапоры. Структура Гейслера с общей формулой X_2YZ получается путем заполнения вакантной подрешетки атомами X, как показано на рисунке 1.9(б). Эта структура состоит из четырех взаимопроникающих гранецентрированных подрешеток. Наиболее электроотрицательный элемент Y и наиболее электроположительный элемент Z обычно образуют подрешетку типа NaCl. Из-за ионного характера их взаимодействия эти элементы координированы октаэдрически, тогда как X занимал все тетрапоры [39]. Свойства сплавов Гейслера сильно зависят от количества валентных электронов (КВЭ) элементов, приходящихся на элементарную ячейку. Например, КВЭ = 27 соответствует сверхпроводящему поведению. В то время как соединения сплавов полу-Гейслера с КВЭ = 8 или 18 обычно являются

полупроводниками и имеют запрещенную зону в диапазоне 0-1,1 эВ, что подходит для применения при умеренных температурах [40]. Огромный интерес к сплавам полу-Гейслера обусловлен их высокими электротранспортными свойствами. Однако им уделялось меньше внимания из-за их относительно высоких значений теплопроводности [41,42]. Традиционно изоэлектронное замещение на позиции X [43] или Y [44,45] использовалось для усиления степени рассеяния фононов, а то время как замещение на позициях Z использовалось для оптимизации концентрации носителей заряда [46].

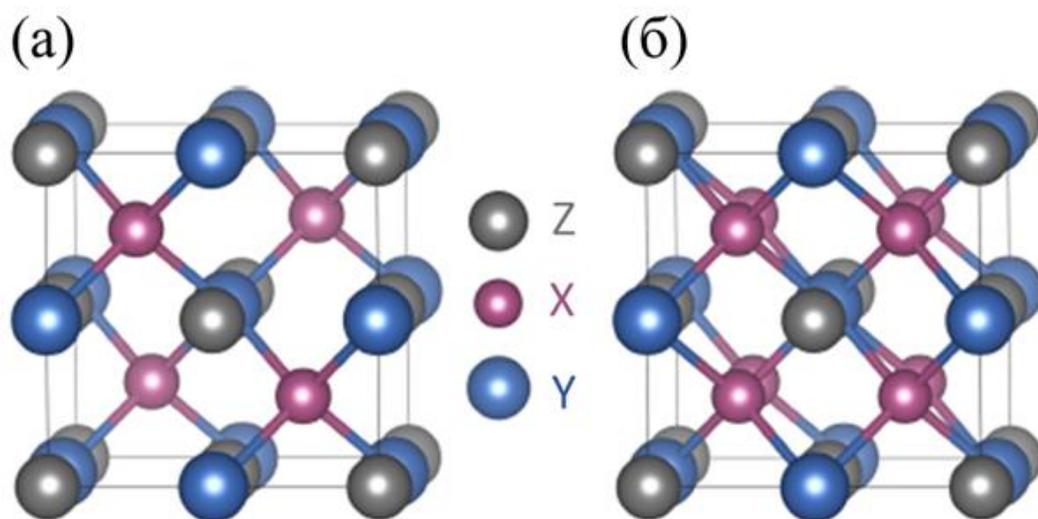


Рисунок 1.9 – Кристаллическая структура (а) сплава полу-Гейслера и (б) сплава Гейслера

1.6.2 Обзор литературы на тему сплавов полу-Гейслера

За последнее десятилетие сплавы полу-Гейслера, такие как $MNiSn$, $MCoSb$ ($M = Ti, Zr, Hf$) и $RFeSb$ ($R = V, Nb, Ta$), приобретают все большую популярность в качестве перспективных высокотемпературных термоэлектрических материалов благодаря их превосходным термоэлектрическим свойствам как для материалов n -, так и для материалов p -типа проводимости [7,47]. На рисунке 1.10 представлен обзор наиболее перспективных легированных сплавов полу-Гейслера n - и p -типа проводимости с применением различных подходов и стратегий для улучшения значений zT [13,34,48–55][56]. Как правило, существует множество способов оптимизации электрофизических и тепловых свойств сплавов полу-Гейслера. Термоэлектрические свойства сплавов полу-Гейслера могут быть оптимизированы путем изменения их состава во всех трех подрешетках. Можно легировать каждую из трех занятых ГЦК-подрешеток по отдельности как для изменения концентрации носителей заряда для улучшения электрических свойств, так и для создания дополнительных центров рассеяния

фононов, которые снижают теплопроводность, что может привести к значительному улучшению zT [7]. Структурное разупорядочение играет решающую роль в описании физических свойств материалов данного класса. Типы структурного разупорядочения обобщены и подробно обсуждаются далее.

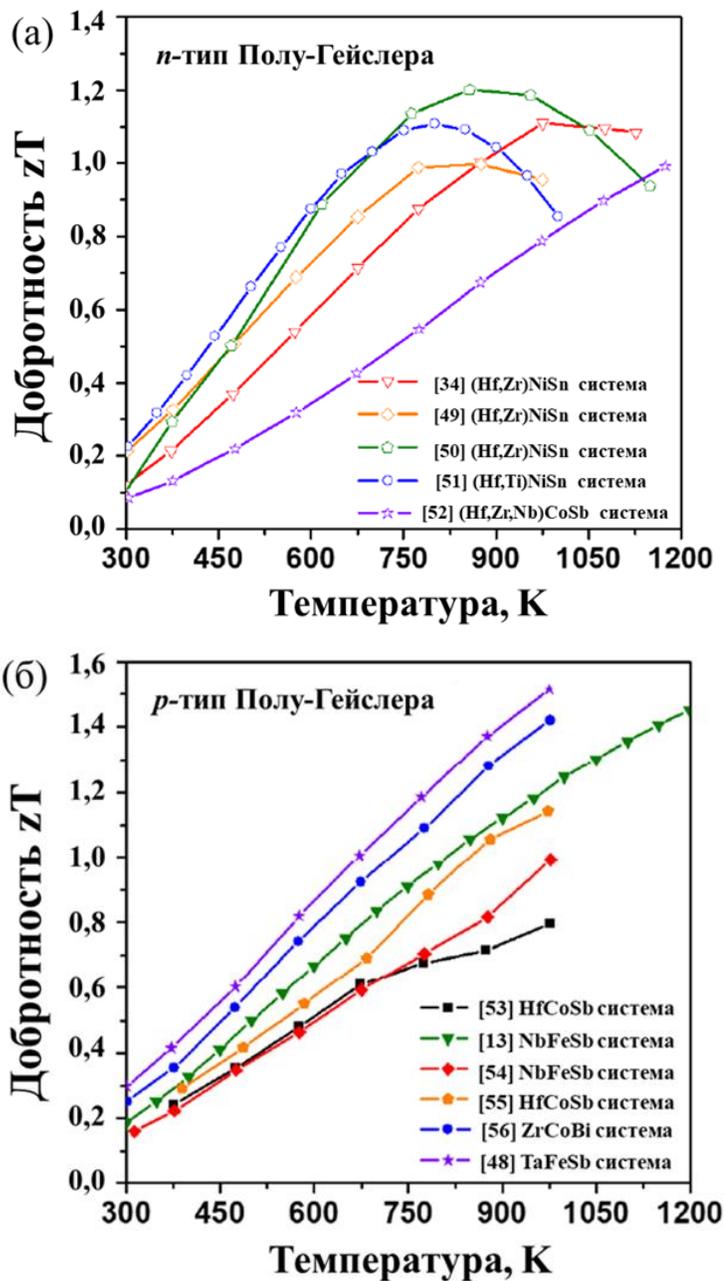


Рисунок 1.10 – Обзор наиболее исследуемых сплавов полу-Гейслера (а) n -типа проводимости [34,49–52] и (б) p -типа проводимости [13,48,53–56]

1.6.3 Структурное разупорядочение в сплавах Гейслера

Сплавы Гейслера, содержащие в составе близкие по свойствам элементы, кристаллизуются в различных формах беспорядка [39,57]. Типы структурных разупорядочений кратко представлены на рисунке 1.11. Понимание разупорядочения имеет решающее значение для описания наблюдаемых физических свойств образцов с различной стехиометрией и полученных различными методами синтеза, а также для оценки различий между теоретически рассчитанными свойствами и экспериментальными результатами. Разупорядочение играет решающую роль в определении физических свойств сплавов Гейслера: иногда улучшая термоэлектрические свойства, а иногда подавляя их.

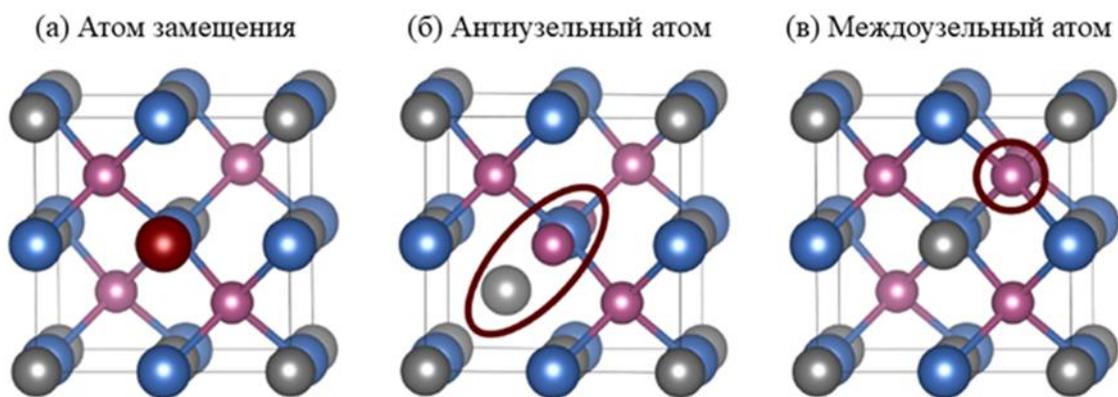


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение распространенных дефектов в кристаллической структуре сплавов полу-Гейслера

На рисунке 1.11 дефекты выделены красным цветом. На рисунке 1.11(а) представлены дефекты замещения, в которых примесный атом занимает позиции соответствующего атома в кристаллической структуре исследуемого соединения. Они могут располагаться на любой позиции кристаллической структуры, например элемент А на позиции Z (A_Z). На рисунке 1.11(б) представлены антиструктурные дефекты, когда два атома занимают не свои позиции. Антиструктурные дефекты могут сочетаться в различных комбинациях, например, в предыдущих исследованиях атомы Z занимали позиции X (Z_X), в то время как атомы X занимали позиции атомов Z (X_Z). На рисунке 1.11(в) представлены междоузельные атомы, когда одна из вакантных позиций занята. В данном обсуждении мы рассматриваем атомы X, находящиеся в той же тетраэдрической вакансии, которая является заполненной позицией X в кристаллической структуре полных сплавов Гейслера.

1.6.3.1 Дефекты замещения

Дефекты часто используются в термоэлектрических сплавах Гейслера как для изменения концентрации носителей заряда для улучшения электрофизических свойств, так и для создания центров рассеяния фононов, которые снижают теплопроводность. Замена на позиции Z в сплаве полу-Гейслера, такой как Sb для Sn, вводит дополнительные носители заряда, которые могут улучшить термоэлектрические свойства, такие как $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ [58]. Кроме того, Rausch и др. [55] продемонстрировали эффективное влияние на термоэлектрические свойства в системе $(\text{Ti/Zr/Hf}) \text{CoSb}_{1-x}\text{Sn}_x$ путем оптимизации концентрации носителей заряда и разделения фаз путем регулирования степени легирования Sn и соотношения Ti/Hf.

Увеличение степени рассеяния фононов соединением, флуктуации поля масс и рассеяние точечных дефектов, которые введены путем замещения тяжелых элементов, могут сыграть эффективную роль в дальнейшем снижении решеточной теплопроводности и эффективном рассеянии фононов. Например, замена атома на позиции Y матрицы XYZ полу-Гейслера на основе $M\text{NiSn}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$), может эффективной стратегией с точки зрения введения новых центров рассеяния фононов, которые снижают теплопроводность, не влияя на электронную структуру [59]. Считается, что комбинация Hf и Ti более эффективна в снижении решеточной теплопроводности, чем у Hf и Zr, учитывая большие различия в атомной массе и размерах атомов Hf и Ti. Некоторые работы в системах полу-Гейслеров n -типа $(\text{Ti, Zr, Hf}) \text{NiSn}$ уже пролили некоторый свет на эту концепцию [60]. В результате были получены более низкие значения теплопроводности $\sim 2,7$ Вт/(м·К) с более высоким значением $zT \sim 1,0$ при 1073 К в $\text{Hf}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{CoSb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$ [61] и также были достигнуты значения теплопроводности $\sim 3,9$ Вт/(м·К) со значением $zT \sim 1,2$ при 1200 К в соединении номинального состава $\text{FeNb}_{0,8}\text{Hf}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{Sb}$ [62]. Более того, теплопроводность κ была уменьшена на 55% (с 12,8 Вт/(м·К) до 5,8 Вт/(м·К)) для сплавов полу-Гейслера n -типа FeVSb , легированных Nb, из-за колебаний поля массы и напряжений между атомом матрицы - V и примесным атомом Nb [63]. Комбинируя различные дефекты замещения, значения термоэлектрической добротности zT , превышающие 1, были достигнуты для таких композиций, как $\text{Hf}_{0,6}\text{Zr}_{0,4}\text{NiSn}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}$ [64].

1.6.3.2 Антиструктурные дефекты

Антиструктурные дефекты, изображенные на рисунке 1.11(б), возникают, когда элемент в кристаллической структуре занимает не свои позиции. Например, если атом элемента на позиции Z занимает место атома на позиции X. В сплавах Гейслера $MnCo_2Sn$ и $MnCo_2Si$, атомы Mn склонны занимать позиции Co, влияя на магнитные свойства данных соединений [65]. В отличие от дефектов замещения, антиструктурные дефекты сложно ввести и даже полностью удалить из кристаллической структуры сплавов Гейслера.

1.6.3.3 Междоузельные дефекты

Междоузельные дефекты, представленные на рисунке 1.11(в), возникают, когда атом иначе занимает пустое пространство в кристаллической структуре. Из-за схожести кристаллических структур сплавов полу-Гейслера и сплавов Гейслера, свободные тетрапоры в структуре полу-Гейслера могут быть легко заполнены атомом X в некоторых системах сплавов полу-Гейслера [66]. Данный подход хорошо изучен в системе $TiNiSn$ [67]. Такой тип дефектов оказывает существенное влияние на термоэлектрические свойства сплавов Гейслера $TiNiSn$, изменяя плотность состояний [68]. Наличие данных дефектов может быть изменено при помощи термической обработки и стехиометрии исходного соединения.

1.6.4 Создание композиционного материала с наноразмерными включениями

В комбинации с дополнительным рассеянием фононов на дефектах, вызванные различием атомных масс и размеров атома, как обсуждалось в разделе посвященном дефектам замещения. Подход создания композиционных материалов с наноразмерными включениями позволяет дополнительно уменьшить решеточную составляющую теплопроводности без значительного ущерба для электрофизических свойств, что привело бы к повышению значений термоэлектрической добротности. Образование мелкозернистого нанокompозита в объемных сплавах полу-Гейслера путем механического помола с последующим горячим прессованием, приводит к увеличению длины границ зерен и дополнительному рассеянию фононов на границах зерен как следствие, что приводит к увеличению значений термоэлектрической добротности zT . Как было показано ранее, путем формирования нанокompозита, решеточная теплопроводность при комнатной температуре уменьшается на ~29 % с 4,1 Вт/(м·К) до 2,8 Вт/(м·К). В сочетании с дополнительным рассеянием фононов из-за различий в атомной

массе и размерах, как обсуждалось выше в части дефектов замещения. Подход создания композитов с нановключениями мог бы еще больше уменьшить теплопроводность решеточную теплопроводность без значительного ущерба для электронных свойств, что привело бы к повышению $T\Theta$ добротности. Создание нанокompозита в объемных материалах сплавов полу-Гейслера путем механического помола с последующим горячим прессованием значительно увеличило бы плотность границ зерен и, следовательно, увеличивает степень рассеяния фононов на них, что приводит к повышению $T\Theta$ добротности. Как сообщалось ранее, из-за образования композита с наноразмерными включениями, решеточная теплопроводности при комнатной температуре снизилась на ~29 % с 4,1 Вт/(м·К) до 2,8 Вт/(м·К) для $Hf_{0,5}Zr_{0,5}CoSb_{0,8}Sn_{0,2}$ p -типа проводимости и на ~23 % с 4,0 Вт/(м·К) до 3,1 Вт/(м·К) для n -типа проводимости $Hf_{0,75}Zr_{0,25}NiSn_{0,99}Sb_{0,01}$. В результате zT увеличилось с 0,5 до 0,8 в материале p -типа проводимости $Hf_{0,5}Zr_{0,5}CoSb_{0,8}Sn_{0,2}$ и с 0,8 до 1 в материале n -типа проводимости $Hf_{0,75}Zr_{0,25}NiSn_{0,99}Sb_{0,01}$ [69,70]. Заметное повышение zT объясняется образованием композита с наноразмерными включениями в матрице сплава полу-Гейслера путем механического помола с последующей консолидацией методом горячего прессования. Такие усовершенствования делают сплавы полу-Гейслера перспективными материалами в области генерации электроэнергии, особенно в диапазоне температур до 800 °С.

1.7 Система Fe-V-Sb

1.7.1 Изотермический разрез тройной системы Fe–V–Sb при 870 и 1070 К

Фазовые равновесия в тройной системе Fe–V–Sb при 870 и 1070 К исследовались с использованием рентгеновского и металлографического анализов, влияние термической обработки на характер фазовых равновесий и кристаллографические характеристики промежуточных тройных фаз были исследованы Vitaliy и др. [71]. Во-первых, были построены изотермические разрезы фазовой диаграммы тройной системы Fe–V–Sb при 870, 1070 К и представлены на рисунке 1.12. Фазовый анализ образцов, отожженных при 870 К, подтвердил существование эквиатомного соединения FeVSb со структурой кубического типа $MgAgAs$ (пространственная группа $F\bar{4}3m$, $a = 0,58232$ нм), что соответствует кристаллической структуре соединений сплавов полу-Гейслера, тогда как при 1070 К гексагональная структура типа Ni_2In (пространственная группа $P6_3/mmc$, $a = 0,40814$ нм, $c = 0,51398$ нм) было найдено для соединения FeVSb при стехиометрии 1:1:1.

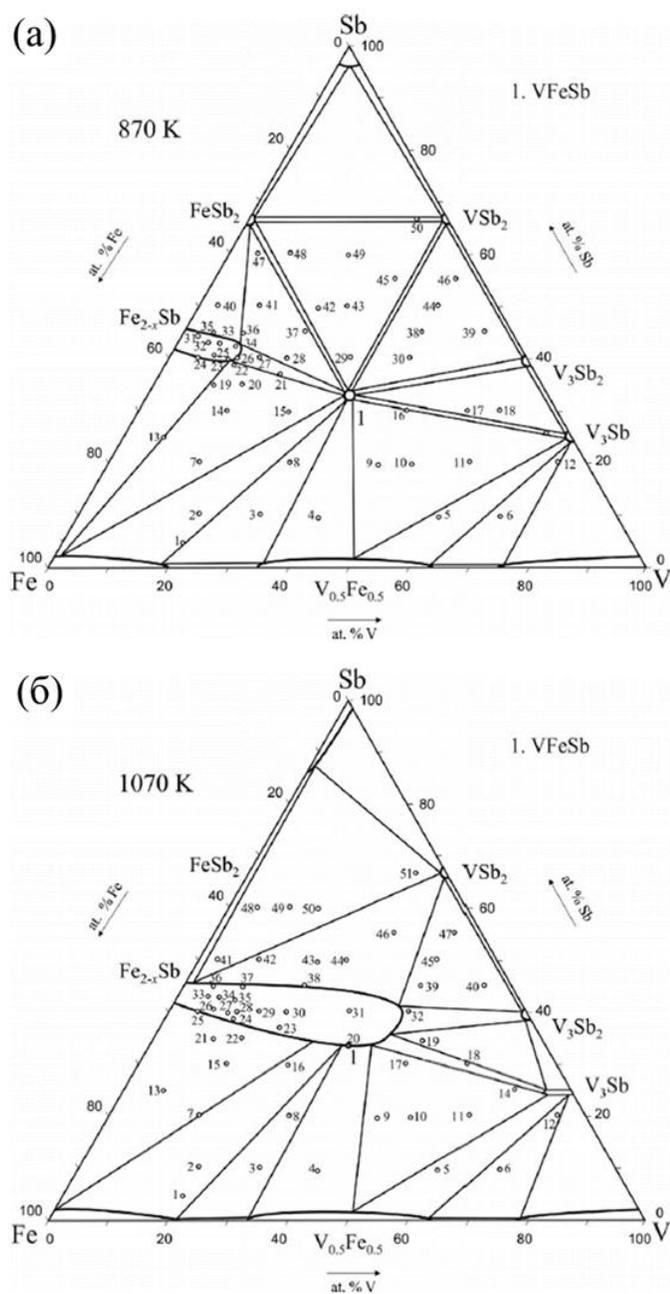


Рисунок 1.12 - Изотермический разрез для системы Fe–V–Sb при (а) 870 К и (б) 1070 К

Во-вторых, соединение FeVSb было изучено с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Полученные результаты продемонстрировали два термически индуцированных перехода на кривой нагрева, которые произошли примерно при 870 и 1070 К, что представлено на рисунке 1.13. В результате небольшой экзотермический пик при температуре около 750 К был результатом работы оборудования (колебания давления Ar). Второй пик (эндотермический) при 870 К соответствует разложению FeVSb (кристаллизуется

в структуре типа MgAgAs). Последний эндотермический пик при 1070 К показывает образование FeVSb со структурой типа Ni₂In [71].

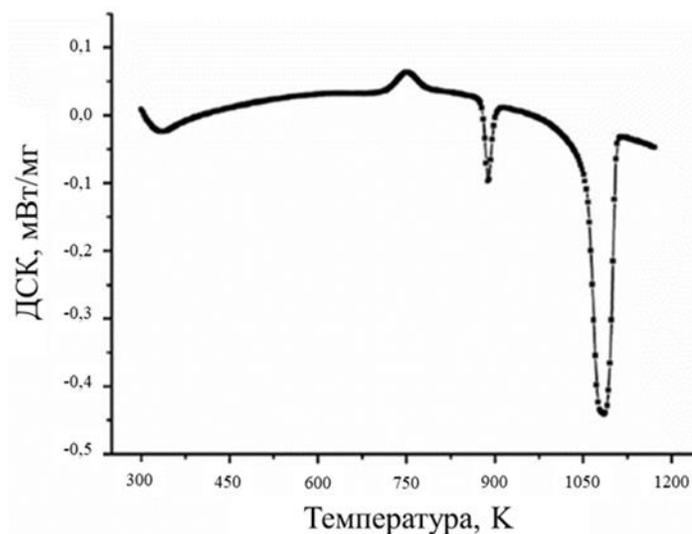


Рисунок 1.13 - ДСК кривая для соединения FeVSb.

Результаты подтвердили влияние термической обработки на образование, элементный состав и стабильность промежуточных тройных фаз в системе Fe–V–Sb. Наконец, Vitaliy и др. разрешают любые сомнения относительно разложения кубической структуры и образования гексагональной, образцы со стехиометрией 1:1:1 были подготовлены и отожжены при 670, 770, 870, 970 и 1070 К. Рентгеноструктурный анализ, результаты которого представлены на рисунке 1.14, показывают, что при 670, 770 и 870 К присутствует только кубическая фаза FeVSb. При 970 К присутствуют гексагональный Fe_{2-x}V_ySb и бинарный Fe_{0,5}V_{0,5}. Эти фазы соответствуют двухфазной области на фазовой диаграмме. При 1070 К присутствует только чистая гексагональная фаза FeVSb.

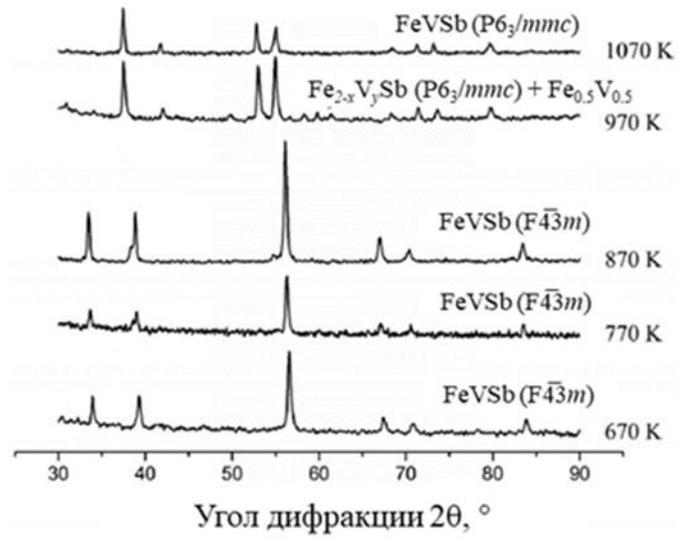


Рисунок 1.14 – Фазовый состав (рентгеноструктурный анализ) сплава FeVSb при различных температурах [71]

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В этой главе будут обсуждаться методы синтеза и методики определения характеристик, используемые в этой диссертации. Кроме того, были объяснены измерения физических свойств с использованием различных методов.

2.1 Экспериментальные методы

Сплавы полу-Гейслера являются удивительно стабильными и прочными материалами, однако процесс синтеза, необходимый для получения однородных однофазных сплавов, сложен и все еще является очень актуальной областью исследований. Синтез сплавов полу-Гейслера является сложной задачей из-за очень разных температур плавления составляющих элементов и высокой склонности к дефектам в кристаллической структуре. Это создает необходимость применения высокотемпературных методов, таких как дуговая плавка, быстрая закалка и индукционная плавка [72].

Экспериментальные образцы номинального состава $\text{FeV}_{1-x-y-z}\text{Hf}_x\text{Ti}_y\text{Nb}_z\text{Sb}$ были синтезированы из чистых элементов: стержней Fe (99,99 %, Sigma-Aldrich), слитков V (99,99 %, Sigma-Aldrich), стержней Hf (99,99 %, Sigma-Aldrich), стержней Ti (99,99 %, Sigma-Aldrich), слитков Nb (99,99 %, Sigma-Aldrich) и кусков Sb (99,999%, Sigma-Aldrich) в различных стехиометрических соотношениях методом индукционной плавки с последующей индукционной плавкой из-за более низкой температуры плавления Sb ($T_{\text{пл}} = 903.6 \text{ K}$) в сравнении с другими элементами, входящими в состав матрицы, такими как Fe ($T_{\text{пл}} = 1811 \text{ K}$), V ($T_{\text{пл}} = 2183 \text{ K}$), Hf ($T_{\text{пл}} = 2506 \text{ K}$), Ti ($T_{\text{пл}} = 1941 \text{ K}$) and Nb ($T_{\text{пл}} = 2750 \text{ K}$). Оба метода плавки будут описаны в деталях далее.

2.1.1 Дуговая плавка

Дуговая плавка применялась для плавки лигатуры состава Fe (V, Hf, Ti, Nb) из-за относительно высокой температуры плавления ($> 1773 \text{ K}$) данных элементов. Дуговая плавка – это простой метод, который включает плавление прекурсоров в электрическом разряде в атмосфере газа аргона. Этот метод позволяет нагревать образцы до 3773 K . Таким образом, синтез происходит почти мгновенно. Схема установки ARC-200 показана на рисунке 2.1. Электродуговая печь состоит из цилиндрической медной изложницы с водным охлаждением, который действует как анод и функционирует как тигель для плавления образцов.

Вольфрамовый наконечник с водяным охлаждением является катодом. Соответствующее количество составляющих элементов хранится в медном тигле внутри закрытой камеры. Воздух внутри камеры откачивается роторным насосом с последующей продувкой газообразного аргона через камеру. Этот процесс повторяется 3–4 раза, чтобы обеспечить бескислородную среду внутри камеры. Дуга зажигается между вольфрамовым наконечником и медным подом, позволяя катоду на мгновение коснуться анода в присутствии газообразного аргона.



Рисунок 2.1 – Внешний вид установки ARC-200

2.1.2 Индукционная плавка

Сплавы Fe(V, Hf, Ti, Nb)Sb были синтезированы в индукционной печи INDUTHERM MC-20-VIBRO, представленной на рисунке 2.2, путем плавления лигатуры и сурьмы вместе в защитной атмосфере аргона для предотвращения любого окисления во время плавления. Процесс плавления осуществляется в керамическом тигле, что исключает возможность взаимодействия жидкого расплава со стенками тигля. В процессе плавления смесь несколько раз переплавляется, чтобы обеспечить однородность сплавов. Индукционный нагрев – это процесс нагрева электропроводящих материалов, таких как металлы, с помощью электромагнитной индукции, посредством теплопередачи, проходящей через индукционную катушку, которая создает электромагнитное поле внутри катушки для расплавления, стали,

меди, графита, золота, серебра и алюминия. Индукционный нагреватель состоит из электромагнита и электронного генератора, который пропускает высокочастотный переменный ток (переменный ток) через электромагнит. Быстро переменное магнитное поле проникает в объект, генерируя электрические токи внутри проводника, называемые вихревыми токами. Вихревые токи проходят через сопротивление материала и нагревают его за счет джоулевого нагрева.



Сплавы



Рисунок 2.2 – Внешний вид индукционной печи INDUTHERM MC-20-VIBRO

2.1.3 Механическое легирование

Метод механического легирования (МЛ) был использован для получения порошков из полученных слитков. Процедуры МЛ основаны на механических силах для передачи энергии от размольных тел к материалу. Материал для измельчения помещается в размольный стакан, обычно изготовленный из закаленной стали или карбида вольфрама, с различными размольными телами (шарами) разного диаметра. Размольные стаканы и шары, использованные во время этой работы, были изготовлены из карбида вольфрама, чтобы избежать любого загрязнения из размольного стакан. Затем сосуд был прикреплен к диску планетарной шаровой мельницы, который вращался вокруг центральной оси, в то время как сосуд одновременно вращался вокруг своей собственной оси, как показано на рисунке 2.3.

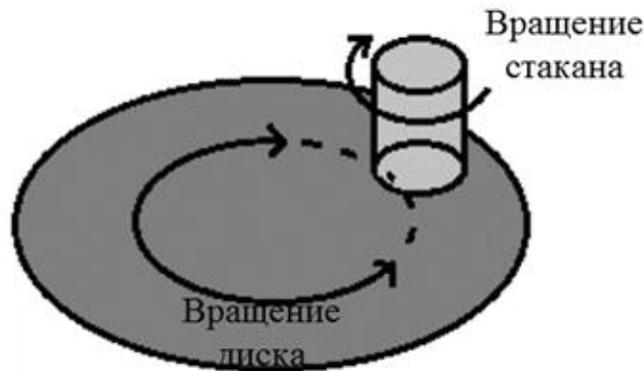


Рисунок 2.3 – Схема вращения планетарной микромельницы (вращение основного диска и барабана)

Во время движения размольного стакана измельчаемый материал захватывается и измельчается между движущимися шарами. Уменьшение размера происходит за счет последовательности столкновений внутри шаровой мельницы. Кроме того, можно управлять несколькими параметрами. Например, скорость вращения, время измельчения, размер шаров, размеры размольных стаканов и соотношение массы шаров к массе порошка. Все эти параметры могут изменять интенсивность ударов и, следовательно, энергию, передаваемую материалу. Несмотря на то, что механический помол является простым, быстрым и свободным от загрязнений процессом, также отмечаются некоторые недостатки. Действительно, после длительного времени обработки измельченный материал может стать аморфным и прилипнуть к стенке размольного стакана. Механическое легирование, разделено на два различных режима, описание которых представлено далее:

2.1.3.1 Механический помол (МП)

Процесс МП – это вид измельчения, используемый для измельчения и смешивания сыпучих материалов в чрезвычайно мелкозернистую фракцию. Система шаровой мельницы состоит из одного поворотного диска и двух или четырех чаш. Поворотный диск вращается в одном направлении, в то время как чаши вращаются в противоположном направлении. Центробежные силы, создаваемые вращением чаши вокруг собственной оси вместе с вращением поворотного диска, воздействуют на порошковую смесь и размольные тела в размольном барабане, что представлено на рисунке 2.4.

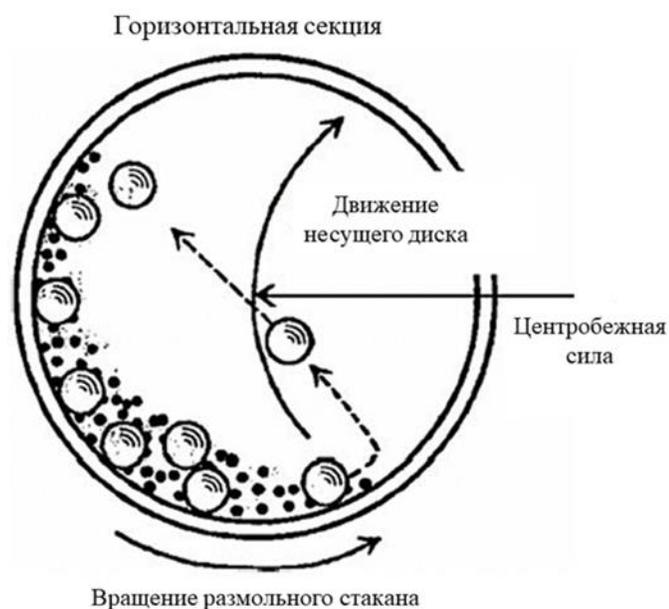


Рисунок 2.4 – Схематическое изображение движения шаров и порошковой смеси

Механический помол проводился в размольных стаканах из нержавеющей стали объемом 45 мл и размеров размольных шаров 10 мм в планетарной микромельнице Pulverisette 7 premium line, Fritsch, Германия, внешний вид которой представлен на рисунке 2.5.



Образец порошка

Рисунок 2.5 – Схематическое изображения установки для механического помола

2.1.3.2 Высокоэнергетический механический помол (ВМП)

Высокоэнергетический механический помол – это процесс механической деформации, используемый для получения порошковых нанокристаллических металлов или сплавов, при котором порошковая смесь, помещенная в шаровую мельницу, подвергается высокоэнергетическому столкновению шариков. Этот процесс был разработан Бенджамином и его коллегами из Международной никелевой компании в конце 1960 года. Процедуру ВМП проводили с использованием размольных стаканов из нержавеющей стали объемом 500 мл и размольных тел (шаров) диаметром 5 мм на планетарной микромельнице Pulverisette 7 premium line, Fritsch, Германия, внешний вид которой представлен на рисунке 2.6. Вся обработка (МП и ВМП), включая взвешивание сырья и герметизацию размольных стаканов, проводилась в атмосфере аргона в перчаточном боксе, чтобы избежать любого загрязнения или окисления образцов.



Рисунок 2.6 – Схематическое изображение установки для проведения высокоэнергетического механического помола

2.1.4 Консолидация

Консолидация порошковых образцов обычно производится с помощью методов искрового плазменного спекания (ИПС) или горячего прессования (ГП). Использование

процесса ИПС имеет много преимуществ. ИПС при соответствующих температурах может улучшить однородность материала, уменьшить количество примесных фаз и улучшить распределение элементов в образце. Напротив, при использовании традиционного метода синтеза трудно получить однородные сплавы полу-Гейслера из-за значительной разницы в температуре плавления входящих в состав элементов. Как сообщалось ранее, методы ИПС и ГП можно рассматривать как быстрый способ получения компактных образцов правильной формы. По сравнению со способом горячего прессования, метод ИПС имеет преимущества, включающие короткое время спекания, низкую температуру спекания и низкое энергопотребление [73,74].

2.1.4.1 Искровое плазменное спекание

Искровое плазменное спекание – это технология спекания, которая использует одноосное давление для уплотнения порошка при прохождении постоянного импульсного электрического тока через образец, сжатый в графитовой матрице. Процедура включала загрузку ~ 3 г порошка в графитовую матрицу диаметром ~ 12,7 мм. Графитовая фольга использовалась для предотвращения загрязнения между образцом порошка и пуансонами. Схема установки показана на рисунке 2.7.



Рисунок 2.7 – Схематическое изображение графитовых матриц, используемых в процессе ИПС

Затем матрицу, содержащую порошок, помещают в систему ИПС (Labox 650, Sinter-Land, Япония), как показано на рисунке 2.8. Уплотнение образца проводили в вакуумной атмосфере. Схематичное изображение установки представлено на рисунке 2.9.



Рисунок 2.8 – Внешний вид установки искрового плазменного спекания Labox 650

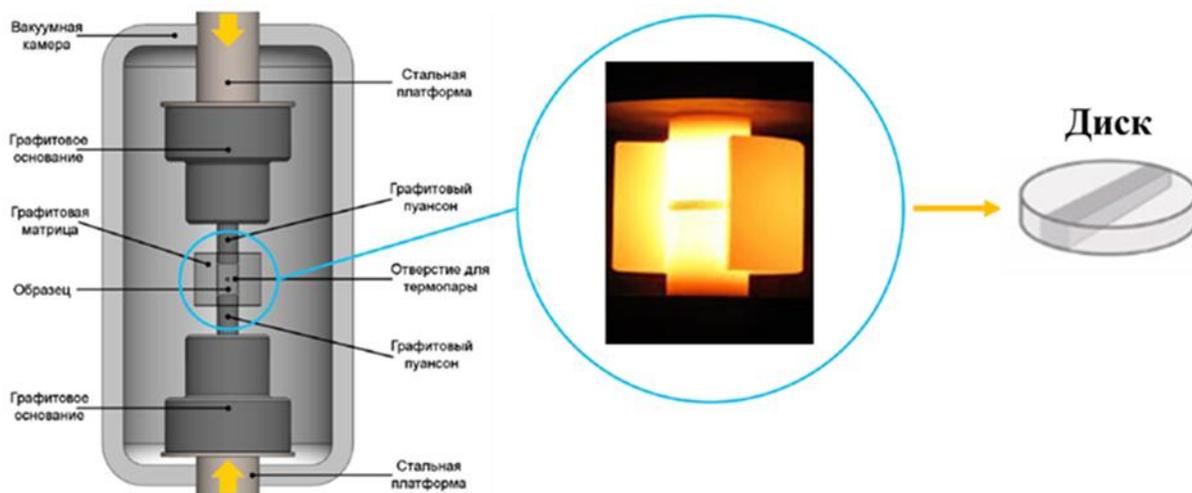


Рисунок 2.9 – Детальное изображение процесса консолидации с использованием метода ИПС

2.1.5 Термическая обработка

Отжиг – это термическая обработка, представляющая собой комбинацию операций нагрева и охлаждения, применяемых к сплаву или металлу, которая изменяет физические, а иногда и химические свойства материала, приводя к изменению пластичности и твердости. Термическая обработка сплавов отжигом путем нагрева до заданной температуры, выдержки в течение определенного времени, а затем охлаждения до комнатной температуры может помочь в измельчении зерен и улучшении механических свойств сплавов. Другими словами, приводит к улучшению однородности материала, уменьшению количества примесных фаз и улучшению элементного состава.

В этой связи стоит отметить, что полученные образцы в форме диска после консолидации методом ИПС были запаены в вакуумированной кварцевой трубке и подвергнуты отжигу для уменьшения содержания любой примесной фазы и улучшения микроструктуры с использованием трубчатой печи «Carbolite» STF 12/65/550, внешний вид которой представлен на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Внешний вид трубчатой печи электросопротивления «Carbolite» STF 12/65/550.

2.1.6 Шлифовка и полировка

Правильная подготовка образцов для определения микроструктуры требует нескольких этапов. Последовательно этапы включают шлифование и полировку. Образцы должны

содержаться в чистоте, а процедура подготовки должна тщательно соблюдаться, чтобы выявить точные особенности микроструктуры.

2.1.6.1 Грубое шлифование

Учитывая совершенство, требуемое для идеально подготовленного образца, важно, чтобы каждый этап подготовки был тщательно выполнен. Образец не должен содержать царапин, пятен и других дефектов, которые имеют тенденцию образовываться на поверхности. Целью этапа грубого шлифования является создание начальной плоской поверхности, необходимой для последующих этапов шлифования и полировки. Грубое шлифование может быть выполнено под водой с помощью шлифовальной бумаги с электрическим приводом, внешний вид которой представлен на рисунке 2.11. Конечная цель состоит в том, чтобы получить ровную поверхность, свободную от всех предыдущих отметин инструмента.



Рисунок 2.11 – Образцы абразивной шлифовальной бумаги

2.1.6.2 Механическая полировка

Образец необходимо промыть и тщательно высушить, прежде чем переходить к этапу полировки. Этот этап проводится на тканевом диске, поверхность которого смазана алмазным абразивом. Образцы полируют до тех пор, пока поверхность образца не станет зеркально гладкой, используя шлифовально-полировальное оборудование Metapol-160E, внешний вид которого представлен на рисунке 2.12.



Рисунок 2.12 – Шлифовально-полировальная установка Metapol-160E.

2.2 Структурные исследования

Структурные данные, полученные с помощью различных физических методов, имеют ключевое значение для понимания химии в твердом состоянии. Для характеристики твердых тел можно использовать три основных физических метода: методы дифракции, микроскопии и спектроскопии. Однако дифракционные эксперименты были преобладающими, поскольку они дают представление о том, как атомы расположены внутри структуры. В этой диссертации кристаллическая структура материалов были определены с помощью метода дифракции рентгеновских лучей, а сканирующая электронная микроскопия СЭМ была выполнена на выбранных композициях сплавов полу-Гейслера для дальнейшего исследования микроструктуры и однородности образцов.

2.2.1 Образование рентгеновских лучей

Рентгеновские лучи – это электромагнитное излучение с длиной волны около 10^{-10} м. Они были открыты немецким физиком Вильгельмом Рентгеном в 1895 году. Рентгеновские лучи обычно генерируются, когда электроны высокой энергии ударяются о металлический анод, часто медь или молибден. Падающий электронный пучок может вытеснять электроны из внутренней оболочки материала анода, создавая вакансии, которые заполняются электронами, переходящими из оболочек с большими значениями энергии. Анод испускает спектр

тормозного излучения и резкие, интенсивные пики рентгеновского излучения, вызванные переходами электронов внутри атомных орбиталей. Конкретные длины волн характерны для материала анода (Cu, Fe, Mo и Cr). Медь является наиболее распространенным материалом анода для монокристаллической дифракции. Для Cu существует два типа электронных переходов: переход от 2p к 1s, называемый K α с длиной волны 0,15418 нм, и переход от 3p к 1s, называемый K β с длиной волны 0,13922 нм. Для экспериментов с дифракцией требуется монохроматическое излучение. Обычно выбирается K α , а все остальные длины волн отфильтровываются. Генерация рентгеновских лучей Cu K α показана на рисунке 2.13.

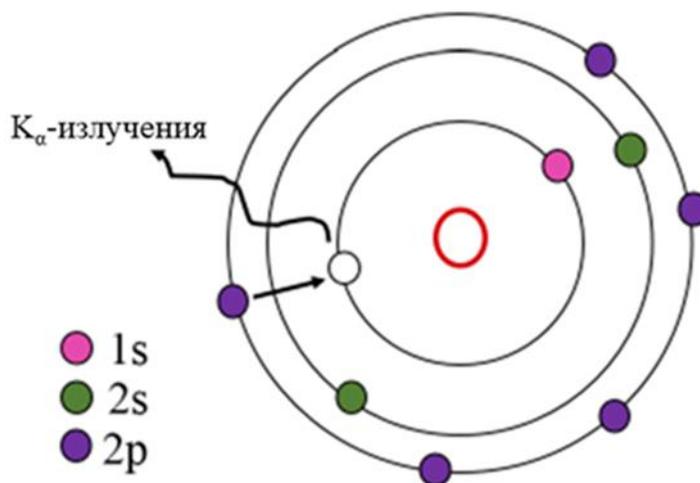


Рисунок 2.13 – Схема образования рентгеновских лучей. Адаптировано из [75]

2.2.1.1 Рентгеновская дифракция

Рентгенография - один из основных инструментов для исследования кристаллической структуры материала. Чтобы получить кристаллографическую информацию, длина волны (λ) должна иметь порядок межатомного расстояния. Когда материал освещается рентгеновским излучением, это приводит к рассеянию во всех направлениях. Большинство из этих рассеянных волн компенсируют друг друга. Они конструктивно дополняют друг друга в определенном направлении. Интерференция возникает, если разность длин волн (CB+BD) между двумя волнами, отраженными атомами от соседних плоскостей, равна целому числу длин волн. Который может быть выражен законом Вульфа-Брэгга $n\lambda = 2d \sin \theta$ [76], где λ - длина волны падающего излучения, d - расстояние между атомными плоскостями твердого тела, θ - угол Брэгга, а n - порядок отражения. На рисунке 2.14 представлена схема условия дифракции Брэгга.

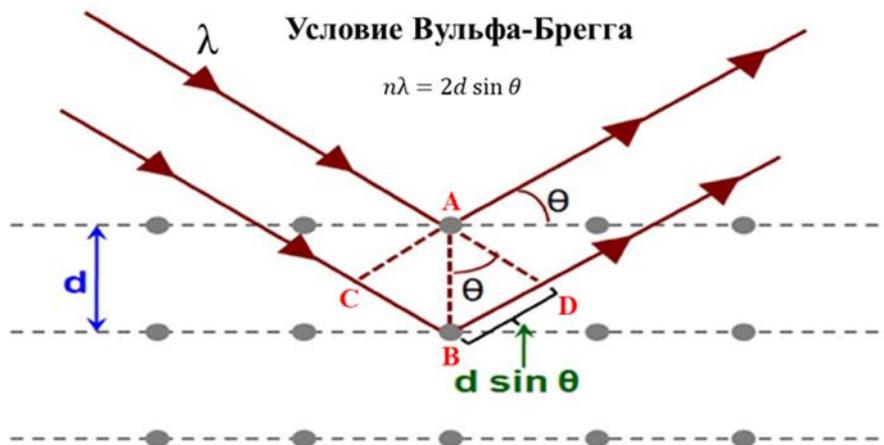


Рисунок 2.14 – Схематичное изображения закона Брэгга

Фазовый анализ образцов проводился методом рентгеновской дифракции с помощью настольного рентгеновского дифрактометра (Дифрей 401, Scientific Instruments, Россия) с использованием излучения $\text{CrK}\alpha$ ($\lambda = 0,22909$ нм) при комнатной температуре. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.15.

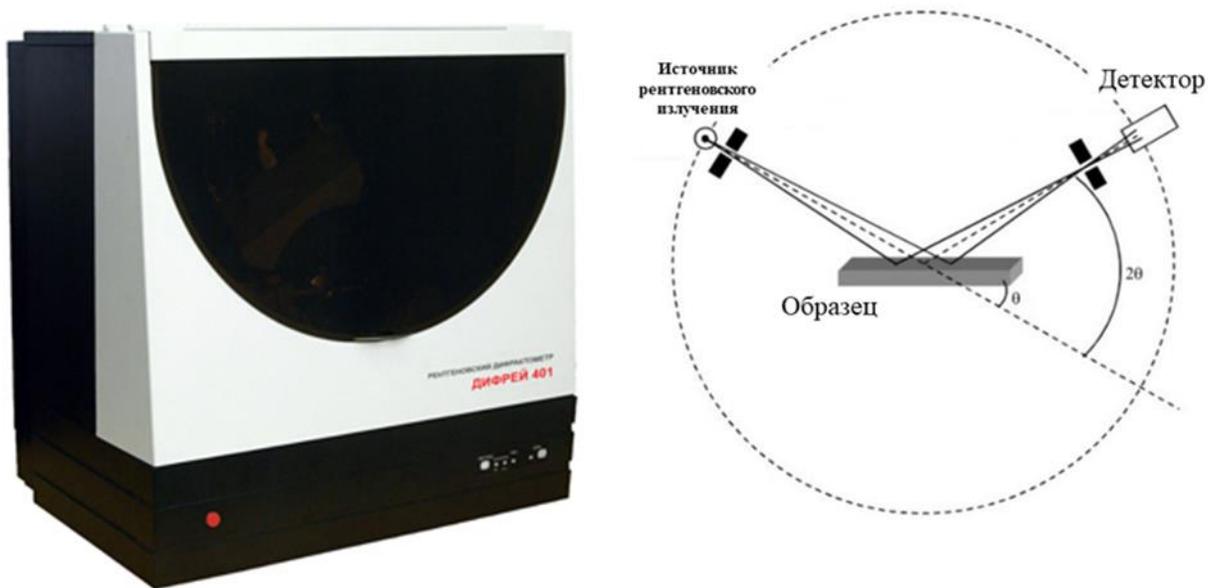


Рисунок 2.15 – Внешний вид рентгеновского дифрактометра Дифрей 401

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия в сочетании с ЭДС (Vega 3 SB, Tescan, Чехия) использовалась для исследования морфологии изготовленных порошков, микроструктуры и

элементным составом синтезированных объемных образцов. Внешний вид СЭМ с приставкой ЭДС представлен на рисунке 2.16.



Рисунок 2.16 – Внешний вид сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 3

Сканирующий электронный микроскоп создает изображения путем сканирования образца высокоэнергетическим электронным пучком. Электроны в пучке проникают в образец на глубину нескольких микрон, в зависимости от ускоряющего напряжения и плотности образца. Генерируются различные сигналы, такие как вторичные электроны, обратно рассеянные электроны и характеристические рентгеновские лучи, которые могут быть использованы для получения информации о топологии и составе поверхности. Виды и механизмы образования сигналов представлены на рисунке 2.17. Эти сигналы собираются одним или несколькими детекторами для формирования изображений, которые затем отображаются на экране компьютера.



Рисунок 2.17 – Схематичное изображение взаимодействия электронного пучка с веществом

2.3 Оборудование для измерения термоэлектрических свойств

2.3.1 Измерение теплопроводности

Температуропроводность d была измерена методом лазерной вспышки на установке LFA 457 MicroFlash, Netzsch, Германия в постоянном потоке Ar. Внешний вид установки представлен на рисунке 2.18. Данный прибор использует метод вспышки для измерения температуропроводности и теплоемкости C_p (по сравнению с эталонным образцом) в широком диапазоне температур. Данные о температуропроводности были проанализированы с использованием модели Кейпа-Лемана с импульсной коррекцией [77].



Рисунок 2.18 – Установка для измерения температуропроводности LFA 457 MicroFlash, Netzsch

Для этих измерений были подготовлены образцы в форме цилиндрических дисков диаметром 12,70 мм. С обеих сторон диска был нанесен слой графита для максимального поглощения падающей энергии. Метод лазерной вспышки включает облучение одной поверхности образца интенсивным энергетическим импульсом. Эта поверхность поглощает падающую энергию и приводит к повышению температуры на задней поверхности образца, которое измеряется ИК-детектором. Схема метода представлена на рисунке 2.19.

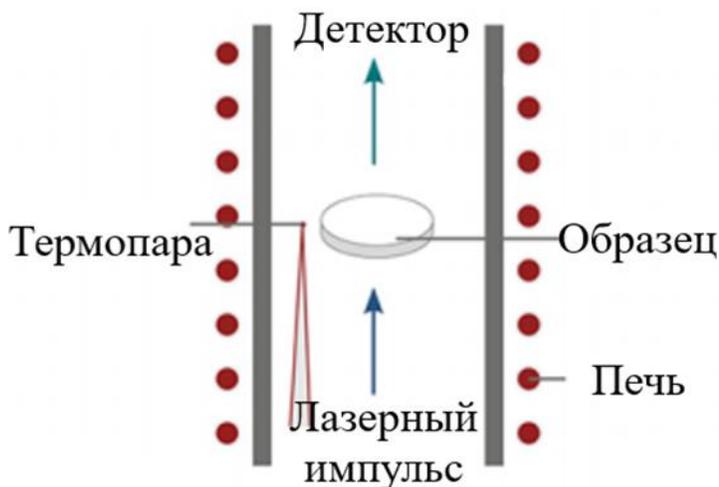


Рисунок 2.19 – Схема метода лазерной вспышки для измерения температуропроводности

Затем коэффициент температуропроводности определяется по времени $t_{1/2}$, необходимому для достижения задней поверхностью 50 % максимального повышения температуры, как описано в уравнении (2.1).

$$d = \frac{1.38l^2}{t_{1/2}}, \quad (2.1)$$

где l – толщина образца, мм;

Теплопроводность κ была рассчитана на основе измерений температуропроводности с использованием соотношения: $\kappa = d \cdot C_p \cdot \alpha$. Плотность образца α была измерена методом Архимеда, схема которого представлена на рисунке 2.20 как:

$$\alpha = \frac{M_a}{M_a - M_w} \cdot \alpha_0 \quad (2.2)$$

где M_a – масса образца в воздухе, г;

M_w – масса образца в воде, г;

α_0 – плотность воды, г/см³.

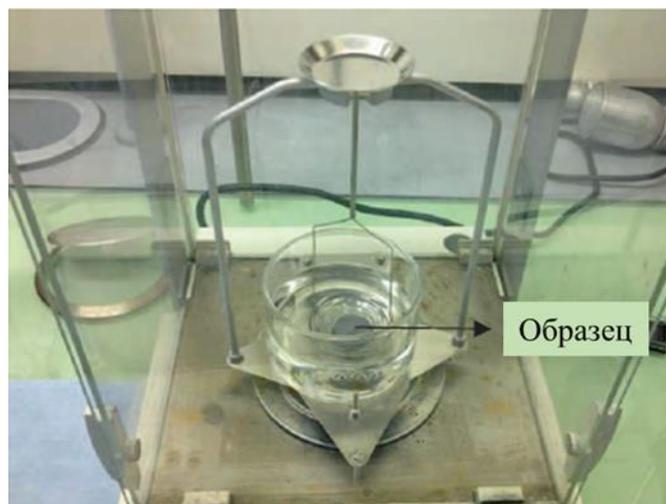


Рисунок 2.20 – Метод Архимеда для измерения плотности образца

2.3.2 Четырехзондовый метод

Для измерения электротранспортных свойств образцы в форме диска разрезали вдоль радиального направления на прямоугольные бруски размером около 10 мм × 2,5 мм × 1,5 мм, бруски вырезали из образцов горячего прессования с использованием низкоскоростного алмазного диска «BUEHLER», внешний вид которого представлен на рисунке 2.21.

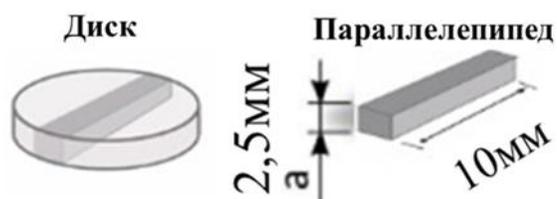


Рисунок 2.21 – Установка для резки образцов

Удельное электрическое сопротивление ρ и коэффициент Зеебека S измерялись одновременно в зависимости от температуры между комнатной температурой и максимальной температурой 873 К стандартными четырехзондовыми и дифференциальными методами соответственно с использованием лабораторной системы фирмы (CRYOTEL, Россия) в атмосфере He (рис. 2.22).



Рисунок 2.22 – Установка для измерения электрофизических свойств

Образец расположен горизонтально на месте измерения, как показано на рисунке 2.23. В то время как платиновые термопары (s_1 , s_2 , s_3) используются для измерения градиента напряжения и температуры. В этом случае расстояние между контактами составляет $L = 3$ мм. Все измерения проводятся в печи, которая нагревает образец до температуры 873 К, в то время как вторичный нагреватель создает температурный градиент (контакт 3). Также (контакт 4) относится к коробке холодной стороны соединений, контакт 5 - платиновый термометр удельного сопротивления, ПК - персональный компьютер, а I_1 и I_2 - текущие контакты. Все измерения проводились в атмосфере He.

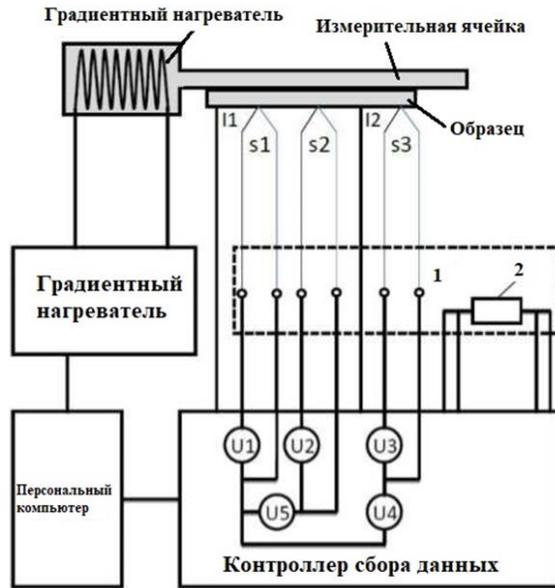


Рисунок 2.23 – Схематическое устройство установки для измерения электрофизических свойств фирмы CRYOTEL

Измерение состоит из двух этапов. Первый из них – это определение коэффициента Зеебека. На этом этапе ток отключен.

$$S_1 = -\frac{U_{40}}{T_{S3} - T_{S1}} + SCu(T_1), \quad (2.3)$$

$$S_2 = -\frac{U_{50}}{T_{S2} - T_{S1}} + SCu(T_2), \quad (2.4)$$

где U_{40} и U_{50} – напряжения в режиме отсутствия тока, В;

T_{S1}, T_{S2}, T_{S3} - измеряемые температуры контактов термопары, К.

$SCu(T_1)$ – абсолютное значение коэффициента Зеебека меди при данной температуре, мкВ/К.

Затем электрическое сопротивление вычисляется в обоих направлениях, что включает измерения напряжений (U_{51}, U_{52}) для противоположных направлений тока через образец: $I_1 = +I, I_2 = -I$ соответственно.

$$\rho = \frac{(U_{51} - U_{52})}{(I_1 - I_2)} \cdot A \cdot \frac{0,1}{L} \quad (2.5)$$

где A – площадь поперечного сечения, мм²;
 L – расстояние между контактами, мм.

Соответствующее значение температуры образца (K) рассчитывается как среднее с использованием уравнения (2.6):

$$T_p = \frac{Ts_{11} + Ts_{21} + Ts_{22} + Ts_{12}}{4} \quad (2.6)$$

где Ts_{11} и Ts_{21} – температуры, измеренные при токе I_1 , К;
 Ts_{22} и Ts_{12} – температуры, измеренные при токе I_2 , К.

2.3.3 Коэффициент Холла

Эффект Холла означает, что магнитное поле можно использовать для определения того, являются ли это положительные или отрицательные заряды, движущиеся через материал. Рассмотрим тонкую проводящую пластину и соединим оба конца пластины с батареей. Носители заряда будут двигаться по прямой линии от одного конца пластины к другому. Когда носители заряда находятся в движении, они будут создавать магнитное поле. Когда магнит помещается рядом с пластиной, его магнитное поле будет искажать магнитное поле носителей заряда. Эта сила, которая искажает направление носителей заряда, известна как сила Лоренца, F . Из-за искажения магнитного поля носителей заряда отрицательно заряженные электроны будут отклоняться на одну сторону пластины, а положительно заряженные дырки - в другую сторону. Вот почему между обеими сторонами пластины будет создаваться разность потенциалов, называемая напряжением Холла, V_H , которую можно измерить с помощью мультиметра. Схема устройства представлена на рисунке 2.24.

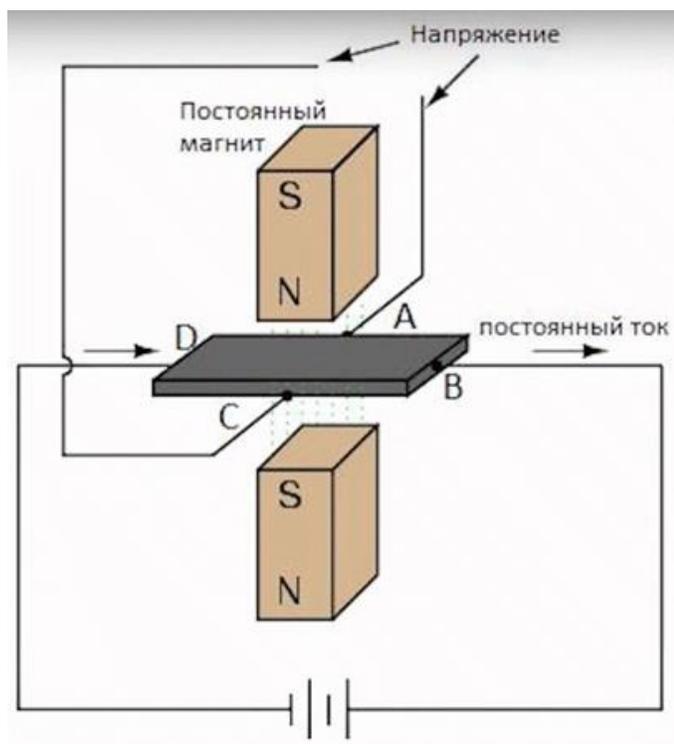


Рисунок 2.24 – Схематичное изображение эффекта Холла

Этот эффект известен как эффект Холла. Коэффициент Холла обозначается как R_H . Коэффициент Холла положителен, если количество дырок с положительным зарядом больше, чем количество электронов с отрицательным зарядом. Аналогично, коэффициент Холла отрицателен, если число электронов с отрицательным зарядом больше числа дырок с положительным зарядом. Коэффициент Холла R_H , измерялся при комнатной температуре по методике Ван дер Пау с использованием системы измерения гальваномагнитных свойств фирмы Cryotel, Россия в магнитном поле, изменяемом от -1 до 1 Тл, и постоянном электрическом токе 30 мА. Концентрация носителей заряда n , была рассчитана по формуле $n = (e \cdot R_H)^{-1}$, где e - заряд электрона. Подвижность Холла μ , была рассчитана по формуле $\mu = \sigma \cdot R_H$.

ГЛАВА 3. ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ПОЛУ-ГЕЙСЛЕРА НА ОСНОВЕ FeVSb, ЛЕГИРОВАННЫХ Hf

3.1 Введение

В соответствии с основной целью данной диссертации, заключающейся в том, что мы стремимся оптимизировать электротранспортные и тепловые свойства соединений полу-Гейслера на основе FeVSb, необходимо произвести изоэлектронное замещение другими тяжелыми элементами, такими как Hf, Ti и Nb. Такое замещение приводит к изменению концентрации носителей заряда для улучшения электрических свойств и введения дополнительных центров рассеяния фононов, которые снижают теплопроводность, что может привести к значительному улучшению zT .

Поэтому в этой главе предлагается использовать Hf в качестве легирующей тяжелой элемента в системе сплавов полу-Гейслера номинального состава $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ ($x = 0; 0,10; 0,20; 0,30$). Температурные зависимости термоэлектрических свойств изучались в интервале температур от 300 до 600 К. Кроме того, при комнатной температуре были исследованы транспортные свойства, включая коэффициент Холла, подвижность Холла и концентрацию носителей заряда. Также для изучения кристаллической структуры и однородности образцов использовались методы РФА, СЭМ и ЭДС.

3.2 Получение образцов

Образцы номинального состава $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ ($x = 0; 0,10; 0,20; 0,30$) были синтезированы из элементарных Fe, V, Hf и Sb методом дуговой плавки с последующей индукционной плавкой в атмосфере Ar. Количество сурьмы было завышено с целью компенсации ее потерь в процессе индукционной плавки. Подготовленные слитки отжигались при 923 К в течение 48 ч в вакуумированной кварцевой трубке с последующей закалкой в холодной воде. Затем полученные слитки измельчались в порошок в агатовой ступе, а затем - в планетарной мельнице в атмосфере аргона при скорости 450 об/мин в течение 1 часа. Вся обработка, включая взвешивание сырья и герметизацию размольных стаканов, проводилась в атмосфере аргона в перчаточном боксе, чтобы избежать любого загрязнения или окисления образцов. Полученные порошки загружались в графитовые матрицы диаметром 12,7 мм и консолидировались в вакууме методом искрового плазменного спекания при 1023 К при

действии одноосного давления 65 МПа в течение 15 минут. Полученные образцы в форме диска были запаены в вакуумированной кварцевой трубке и подвергнуты отжигу при 923 К в течение 3 дней для уменьшения содержания примесных фаз и улучшения микроструктуры. Для измерения температуропроводности использовались образцы в форме диска диаметром 12,7 мм и толщиной ~ 1,5 мм. Затем диски разрезались на бруски размером около 10 мм × 2,5 мм × 1,5 мм для измерения электротранспортных свойств.

3.3 Обсуждение результатов

3.3.1 Структурные исследования

Фазовый состав сплава полу-Гейслера на основе FeVSb, легированного Hf, был исследован методами рентгеновской дифракции, результаты которой представлены на рисунке 3.1. В лигатуре присутствует гексагональный FeVSb со структурным типом Ni₂In (пространственная группа P6₃/mmc). Однофазный FeVSb со структурным типом MgAgAs (пространственная группа $F\bar{4}3m$) был найден в качестве основной фазы. Примесные фазы исчезли после ИПС при температуре 1023 К с последующим отжигом при температуре 923 К в течение 3 дней. Это означает, что данный отжиг необходим для образования однофазного образца FeVSb в отсутствие примесных фаз, представлено на рисунке 3.1(а).

На рисунке 3.1(б) показаны рентгенограммы системы FeV_{1-x}Hf_xSb (0,0 ≤ x ≤ 0,3) после процессов механического легирования и искрового плазменного спекания с последующим отжигом при 923 К в течение 3 дней. Все подготовленные образцы содержали фазу полу-Гейслера в качестве основной. Однако наличие вторичных фаз было выявлено при x ≥ 0,2. При x = 0,2 были обнаружены вторичные фазы FeSb₂ (PDF#01-070-3985) и VSb₂ (PDF#01-089-5149) - (PDF#01-089-1984), в то время как при x = 0,3 наблюдалась другая примесная фаза V₃Sb (PDF#03-065-9591). Примесные фазы принимаются во внимание, поскольку они существенно влияют на теплопроводность образцов. Все эти фазы основаны на фазах Sb. Образование фаз на основе Sb благоприятно влияют на свойства из-за высоких термоэлектрических свойств и низкой теплопроводности.

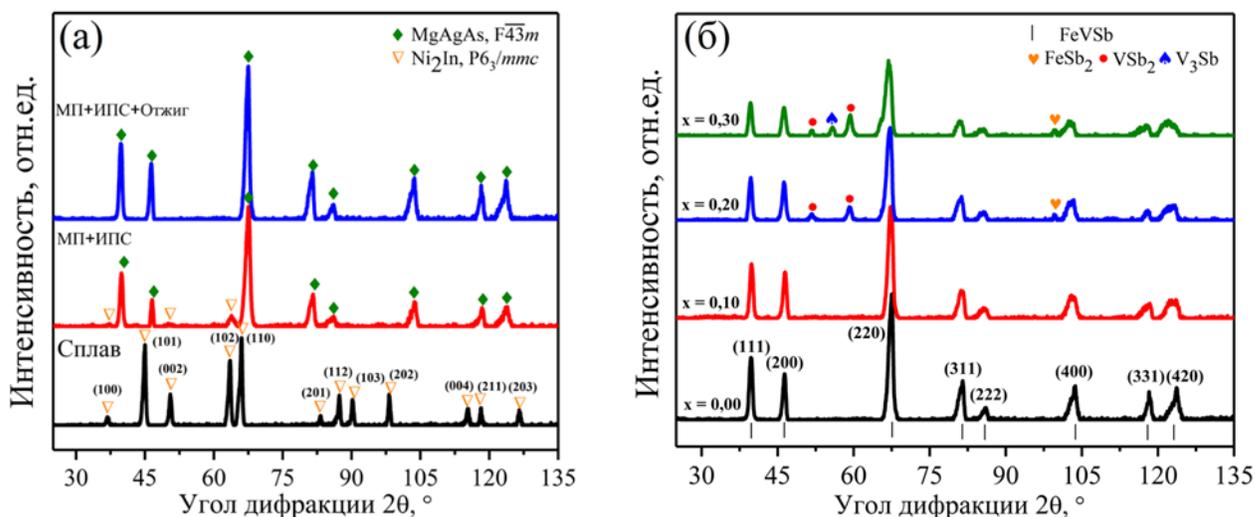


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы образцов номинального состава $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$; (а) чистый FeVSb после плавки, МЛ+ИПС и отжига, (б) легированные Hf образцы после отжига

Параметр решетки, a был рассчитан из дифрактограмм. Было установлено, что значения параметра a увеличиваются с ростом концентрации Hf в силу того, что Hf имеет больший атомный радиус ($r_{\text{Hf}} = 1,75 \text{ \AA}$), чем V ($r_{\text{V}} = 1,53 \text{ \AA}$), что соответствует закону Vegарда [78]. Концентрационная зависимость параметра решетки представлена на рисунке 3.2(а). Более того, основной дифракционный пик сдвигается в сторону меньших углов при увеличении концентрации Hf из-за увеличения параметра решетки a , что представлено на рисунке 3.2(б).

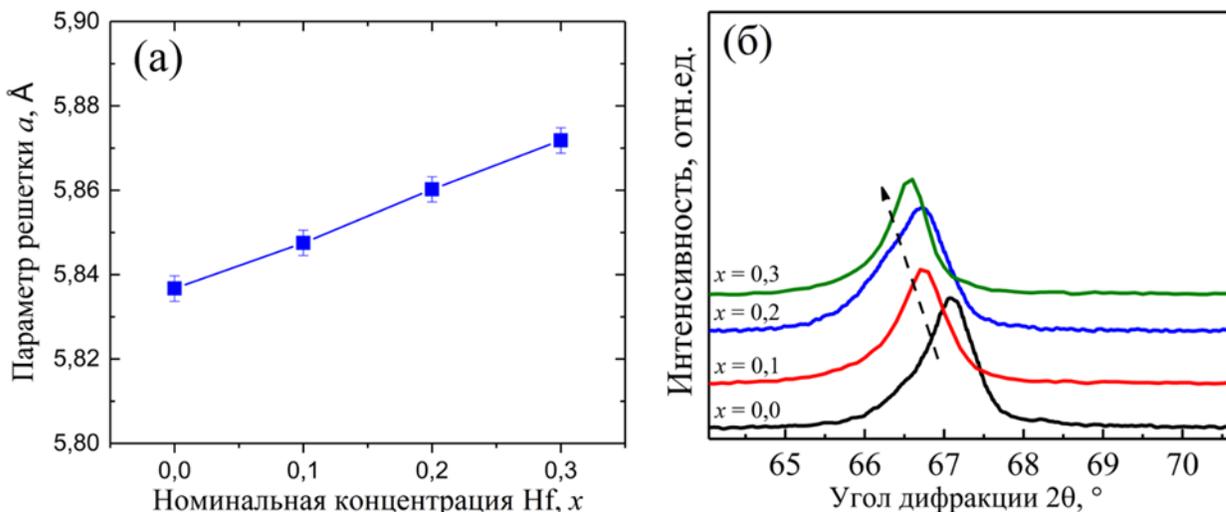


Рисунок 3.2 – (а) Концентрационная зависимость параметра решетки a , (б) смещение интенсивного пика дифракции в образцах для системы $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$

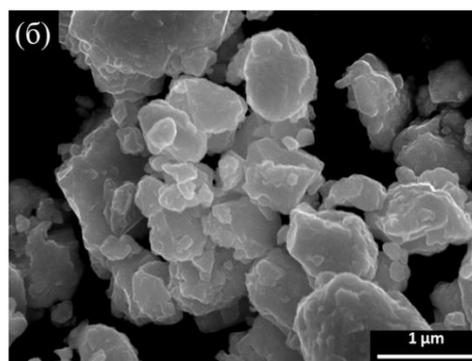
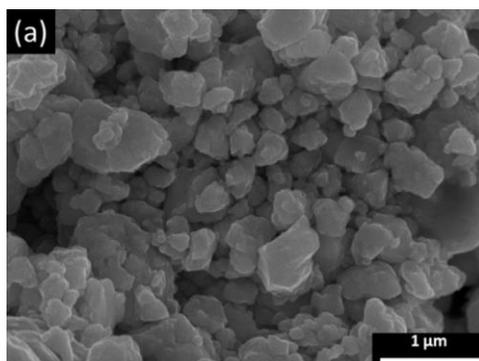
Размер кристаллитов D был определен из дифрактограмм при помощи уравнения Шеррера [79].

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, нм;
 β – ширина основного дифракционного пика на половине высоты, рад;
 $K = 0,9$ – постоянная, зависящая от формы кристаллитов
 θ – угол дифракции, градусы.

Средние размеры частиц были приблизительно оценены как 15,89 нм, 15,88 нм, 15,86 нм и 10,57 нм для $x = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3$ соответственно. Ясно, что размеры частиц уменьшаются с увеличением количества легирования Hf, что может привести к различным размерам зерен и различному количеству границ зерен [80]. Было обнаружено, что легирование Hf при $x = 0,3$ привело к значительному уменьшению размера зерна, что может быть связано с тем, что содержание Hf при $x = 0,3$ стало более эффективным, а атомы Hf демонстрировали различную занятость позиций или расположение в решетке FeVSb, например, заполнение междоузлий, а не замещение в принимающей решетке FeVSb.

Идентификация микроструктуры и морфологии поверхности образцов порошка после МЛ проводилась с помощью сканирующего электронного микроскопа. Микрофотографии показаны на рисунке 3.3. Хорошо видно, что образцы являются поликристаллическими, с высокой однородностью и плотностью. Хотя зерна распределены случайным образом, связь между ними довольно сильная. Согласно СЭМ-анализу, средний размер частиц исследуемых порошков был как менее 700 нм и показал, что он составляет приблизительно 0,69 мкм, 0,64 мкм, 0,51 мкм и 0,34 мкм для $x = 0,0, 0,1, 0,2, 0,3$ соответственно.



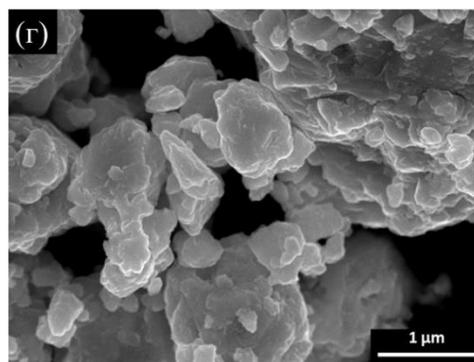
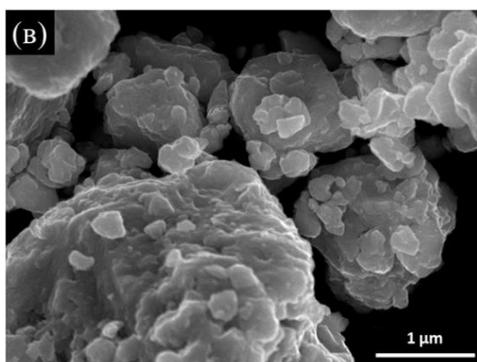
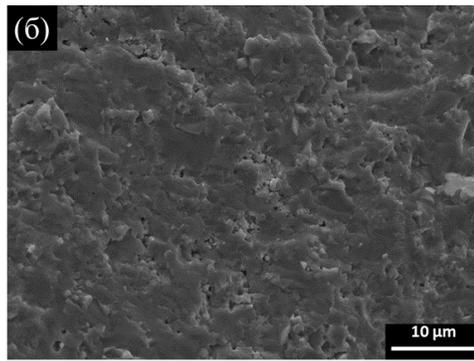
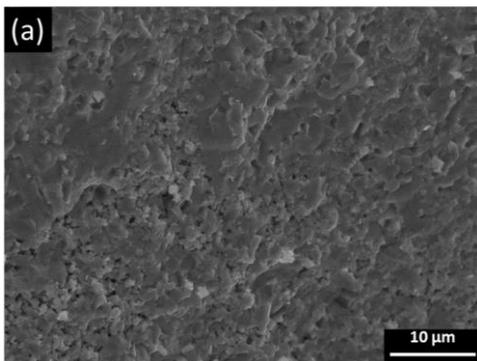


Рисунок 3.3 – СЭМ-изображения порошков системы $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ после шарового измельчения при скорости 450 об/мин в течение 2 часа; (а) $x = 0,0$, (б) $x = 0,1$, (в) $x = 0,2$ and (d) $x = 0,3$

СЭМ-изображения спеченных образцов с различной плотностью показаны на рисунке 3.4. Исследования образцов морфологии сколов показали поликристаллические образцы высокой однородности с высокой относительной плотностью для всех составов, более 92 % от теоретической (см. таблицу 3.1). Можно наблюдать мелкие зерна высокой плотности. Хотя было трудно точно рассчитать размер зерен для образцов, поскольку образцы являются мелкозернистыми, из-за процессов МЛ + ИПС, можно утверждать, что размер зерен уменьшается с увеличением содержания Hf, что хорошо согласуется со значениями, оцененными уравнением Шеррера для размера кристаллитов D . Такое уменьшение размера зерен может быть связано с деформацией решетки из-за легирования атомом Hf большего размера на позиции V [81].



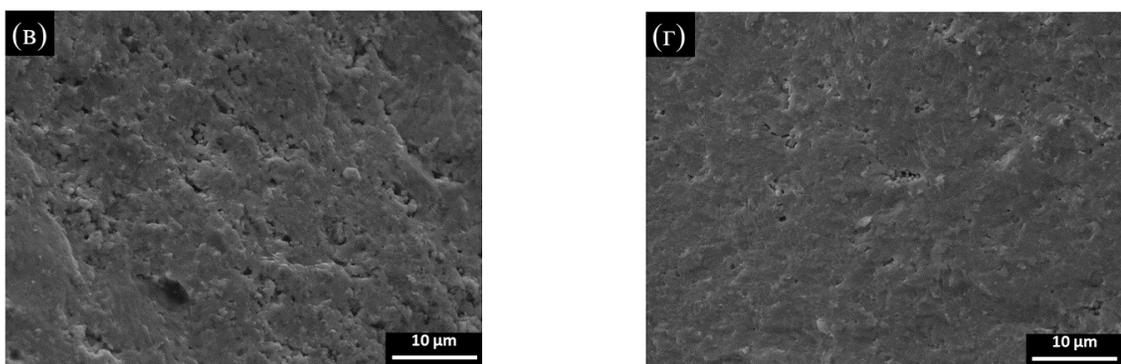
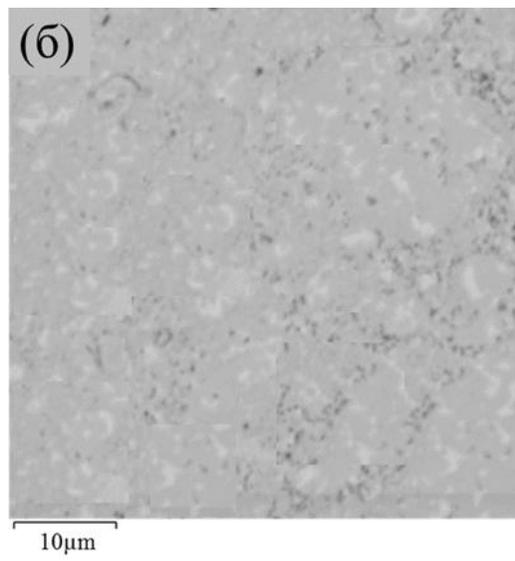
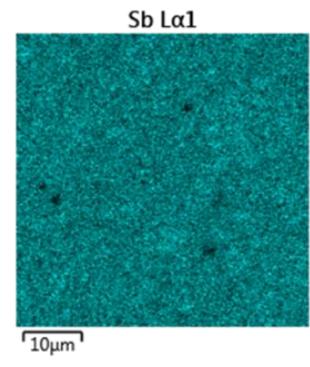
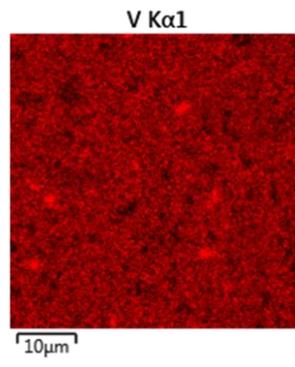
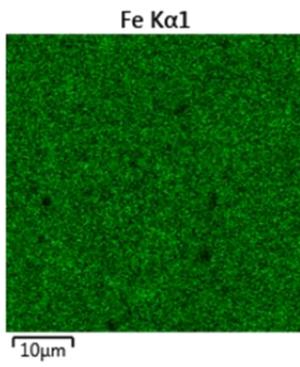
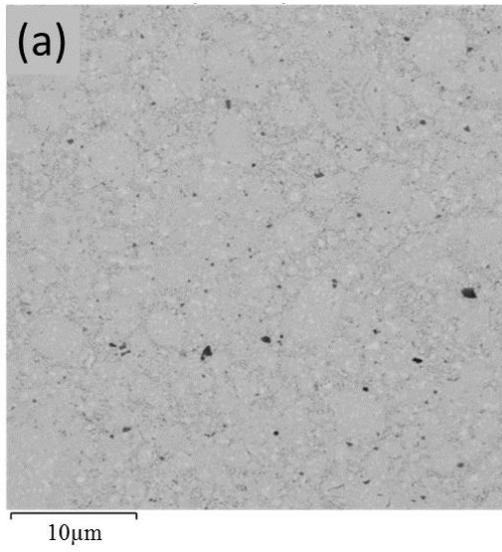


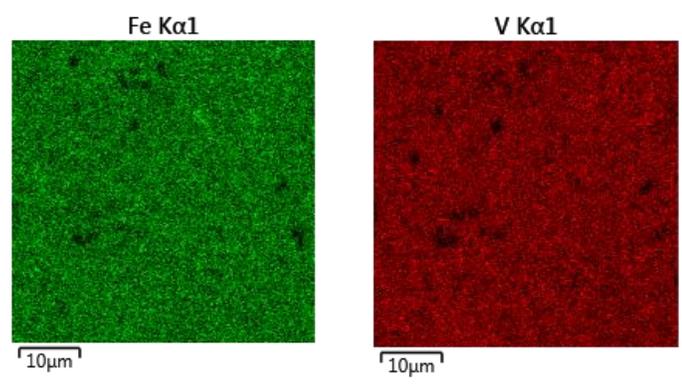
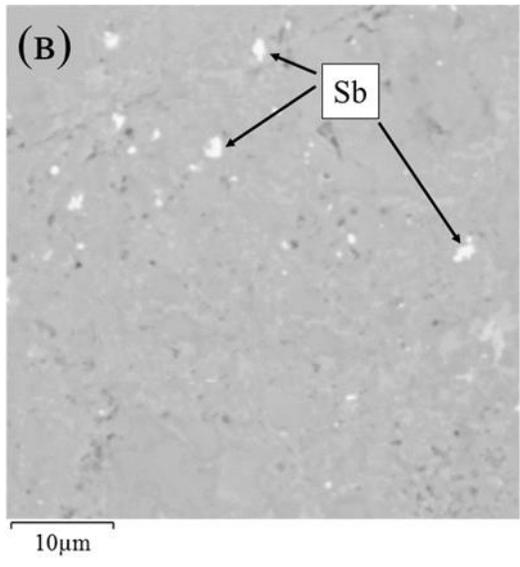
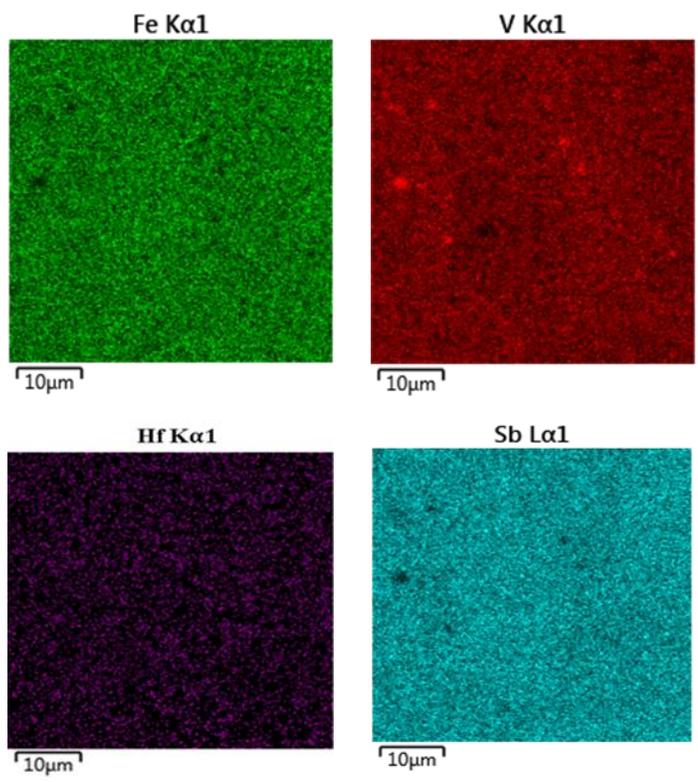
Рисунок 3.4 – СЭМ – микрофотографии сколов образцов $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ после ИПС и отжига (а) $x = 0,0$, (б) $x = 0,1$, (в) $x = 0,2$ и (г) $x = 0,3$

Количественный элементный анализ каждого состава был проведен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. ЭДС подтверждает, что фактическое процентное содержание элементов хорошо согласуется с номинальным составом соответствующих элементов (Fe, V, Sb и Hf) (см. таблицу 3.1). Изображения поверхности в обратно рассеянных электронах и отображение элементного состава полированной поверхности для образцов $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ ($x = 0, 0,1, 0,3$) показано на рисунке 3.5, что подтверждает равномерное распределение составляющих его элементов. Элементов, не принадлежащих данной системе, в образцах не было найдено.

Таблица 3.1 Номинальный состав, фактический состав (по ЭДС), размер кристаллитов и относительная плотность образцов системы $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$).

Номинальный состав	Фактический состав	D , нм	ρ , %
FeVSb	$\text{Fe}_{0,99}\text{V}_{0,99}\text{Sb}_{1,01}$	15,89	96,85
$\text{FeV}_{0,9}\text{Hf}_{0,1}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{0,98}\text{V}_{0,90}\text{Hf}_{0,09}\text{Sb}_{1,01}$	15,88	94,64
$\text{FeV}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{0,97}\text{V}_{0,80}\text{Hf}_{0,19}\text{Sb}_{1,04}$	15,86	92,97
$\text{FeV}_{0,7}\text{Hf}_{0,3}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{0,98}\text{V}_{0,69}\text{Hf}_{0,29}\text{Sb}_{1,04}$	10,57	94,29





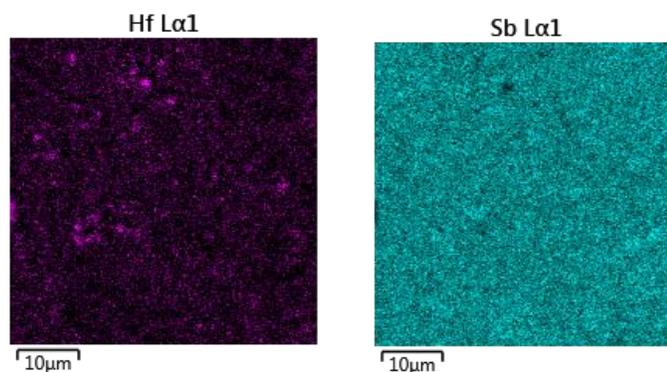


Рисунок 3.5 – СЭМ-изображения и ЭДС анализ полированных поверхностей, и распределение элементов для образцов системы $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$; (а) $x = 0,0$; (б) $x = 0,1$; и (в) $x = 0,3$

3.3.2 Транспортные и термоэлектрические свойства

Температурные зависимости термоэлектрических свойств изучались в диапазоне от 300 до 600 К. На рисунке 3.6(а) представлена температурная зависимость электропроводности сплавов полу-Гейслера номинального состава $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$. Электропроводность всех образцов уменьшается с повышением температуры, демонстрируя металлический тип проводимости. При комнатной температуре электропроводность снижалась с увеличением содержания Hf для $x \leq 0,2$. Уменьшение можно было бы объяснить дефектом массы, вызванным большими ионами Hf [82], а затем увеличившимся по мере дальнейшего увеличения x . Увеличение электропроводности при $x = 0,3$ может быть объяснено появлением примесной фазы с большим значением концентрации носителей заряда, равной $9,41 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, как показано в таблице 3.2. Значение электропроводности для чистого FeVSb составляет около $(7,5 \pm 0,4) \cdot 10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ вблизи комнатной температуры, что сопоставимо с тем, о котором сообщают Chenguang Fu и другие [63].

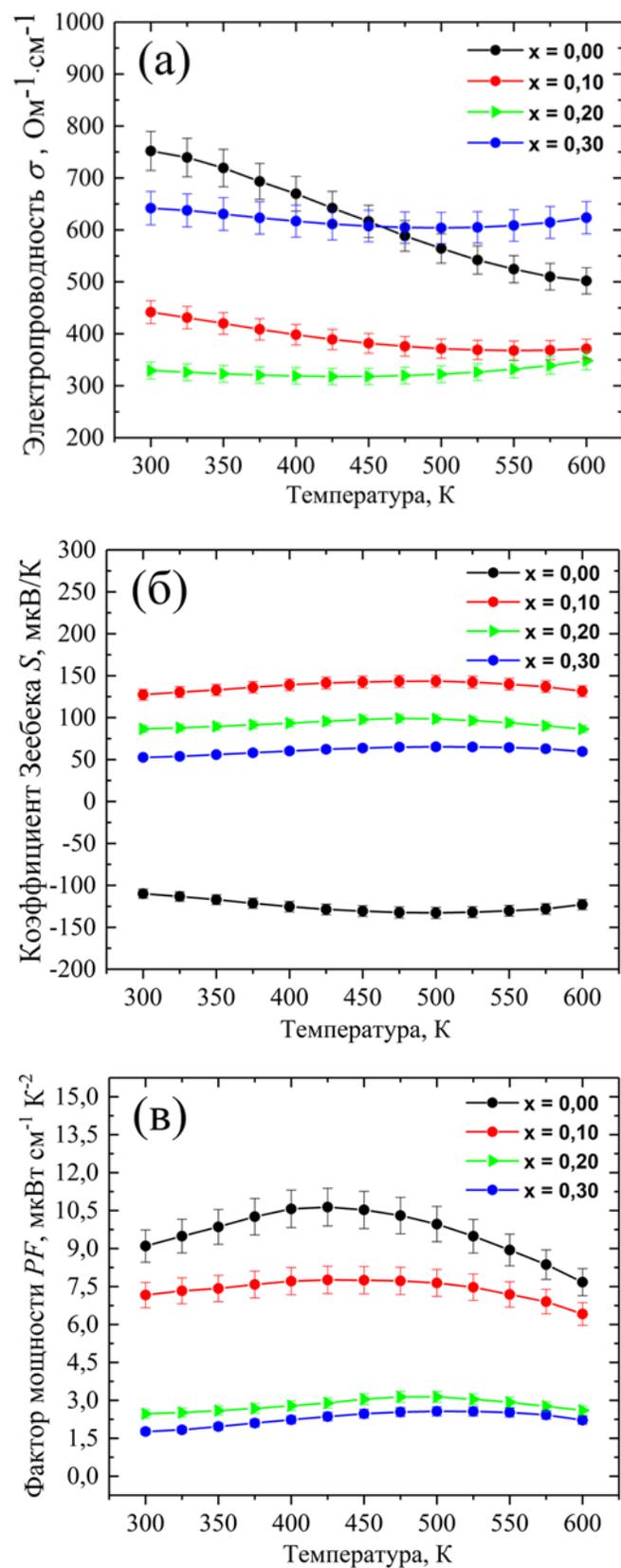


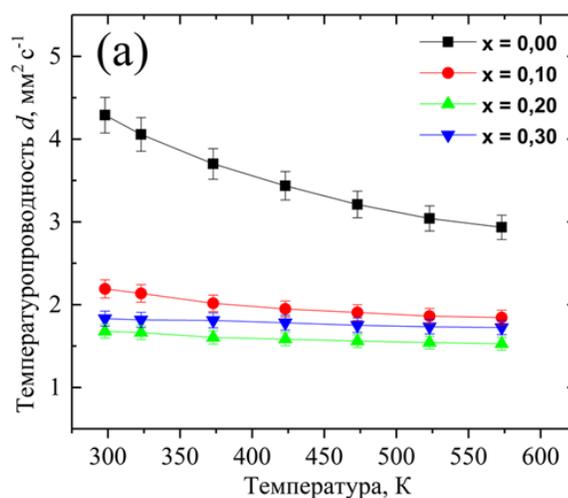
Рисунок 3.6 – Температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов состава $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$; (а) электропроводности; (б) коэффициента Зеебека; (в) фактора мощности

На рисунке 3.6(б) представлена температурная зависимость коэффициента Зеебека сплавов $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$. Коэффициент Зеебека нелегированного образца FeVSb имеет отрицательные значения, демонстрируя проводимость n -типа в материале. Таким образом, было продемонстрировано, что основными носителями заряда являются электроны, что хорошо согласуется с результатами, полученными с помощью измерений коэффициента Холла, представленных в таблице 3.2. Абсолютное значение коэффициента Зеебека $|S|$ сплава FeVSb составляет $(110,0 \pm 5,5)$ мкВ/К вблизи комнатной температуры и достигает максимального значения $(133,0 \pm 6,6)$ мкВ/К при 500 К, а затем немного уменьшается с повышением температуры из-за перехода в область собственной проводимости. Стоит отметить, что значение $|S|$ в данной работе выше, чем у Young и других (-70 мкВ/К при комнатной температуре и -80 мкВ/К при 500 К) [10] и сопоставимо с тем, о котором сообщили Jodin и другие (-110 мкВ/К при комнатной температуре) [83]. С другой стороны, значения коэффициента Зеебека S образцов состава $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ становятся положительными с дальнейшим увеличением содержания Hf, что объясняется тем фактом, что в Hf на один электрон меньше, чем в V, соответственно, количество дырок увеличивается с увеличением содержания Hf [84]. Следовательно, материал теперь относится к p -типу проводимости с дырками в качестве основных носителей заряда, с большим значением $(127,0 \pm 6,4)$ мкВ/К вблизи комнатной температуры при содержании Hf $x = 0,1$. При температуре 500 К значение достигает примерно $(144,0 \pm 7,2)$ мкВ/К, что является максимальным наблюдаемым значением коэффициента Зеебека среди всех исследованных образцов. На рисунке 3.6(в) показана температурная зависимость фактора мощности сплавов $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$. Значения фактора мощности увеличиваются с повышением температуры, достигая максимального значения при определенной температуре, в зависимости от количества Hf, и снова уменьшается после этого. Такое поведение можно объяснить поведением коэффициента Зеебека и электропроводности. Максимальное значение фактора мощности было получено при $x = 0,0$ и составило $(10,7 \pm 0,7)$ мкВт/(см \cdot К 2) при 420 К.

Таблица 3.2 Значения σ , S , R_H , n , μ and m_d^* для образцов номинального состава $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ при комнатной температуре

Концентрация Hf	σ ($10^2 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$)	S (мкВ/К)	R_H ($\text{см}^3/\text{Кл}$)	n (10^{19} см^{-3})	μ ($\text{см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$)	m_d^* (m_e)
0,0	$7,5 \pm 0,4$	- (110,0 \pm 5,5)	-0,629	0,994	473	0,76
0,1	$4,4 \pm 0,2$	$127,0 \pm 6,4$	0,088	7,10	39	3,2
0,2	$3,3 \pm 0,2$	$86,0 \pm 4,3$	0,127	4,93	42	1,73
0,3	$6,4 \pm 0,3$	$52,0 \pm 2,6$	0,066	9,41	43	1,62

Температурные зависимости температуропроводности, теплопроводности, решеточной и электронной составляющих теплопроводности представлены на рисунке 3.7. Измерения проводились в интервале температур от 300 до 600 К. Заметим, что температуропроводность всех образцов значительно уменьшается с ростом концентрации Hf, что представлено на рисунке 3.7(а). Из-за высоких значений плотности образцов FeVSb , теплопроводность демонстрирует максимальное значение ($10,46 \pm 0,52$) Вт/(м·К) вблизи комнатной температуры, что представлено на рисунке 3.7(б), что ниже, чем в ранее опубликованных работах посвященных аналогичным соединениям, исследуемым Chenguang Fu и др. [12].



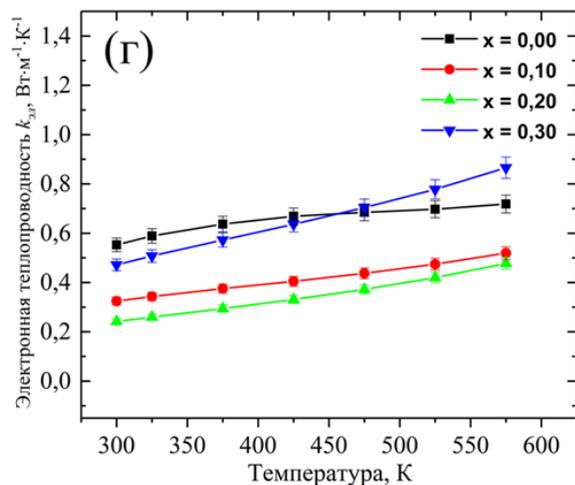
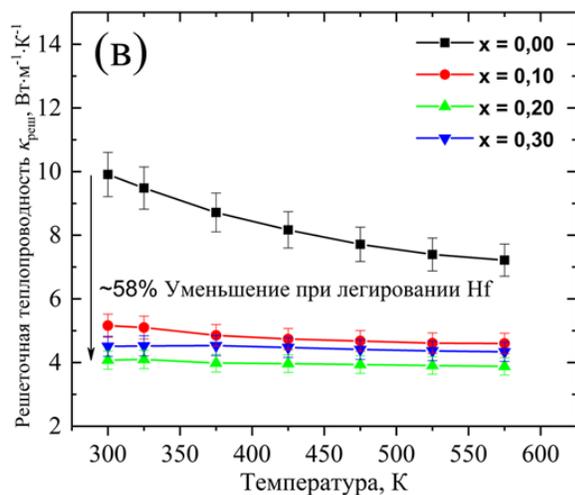
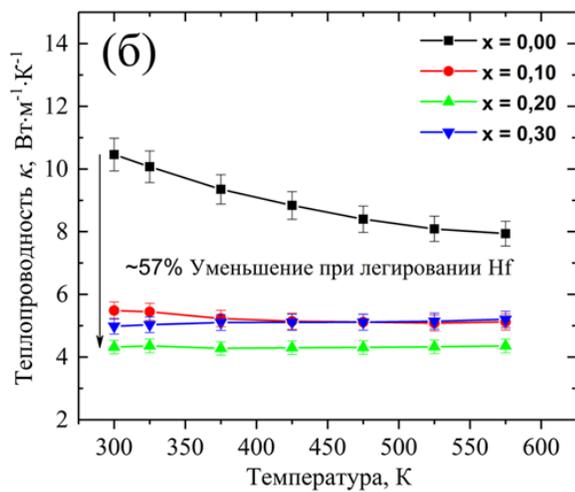


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость (а) температуропроводности, (б) теплопроводности, (в) решеточной и (г) электронной составляющих теплопроводности для образцов $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$)

Более того, теплопроводность значительно уменьшается с увеличением степени легирования Hf, что приводит к заметному рассеянию фононов из-за наличия точечных дефектов, вызванных замещением тяжелых элементов, характеризующихся дискретными различиями в атомной массе и размере между атомом матрицы V и атомом примеси Hf [85]. Принимая во внимание, что атом примеси добавляется в кристаллическую решетку и отличается от атомов матрицы своей массой, размером и силами связи. Таким образом, параметр рассеяния флуктуаций массы (Γ_m) зависит от массового отношения атомов примеси к атомам решетки, а также от фракционных концентраций атомов примеси. С другой стороны, замена атома большего размера может вызвать деформацию решетки, что приведет к снижению подвижности атомов в матрице. Таким образом, параметр рассеяния флуктуаций поля деформации (Γ_s) зависит от соотношения размеров атома примеси к атому решетки, а также от фракционной концентрации атома. Параметр рассеяния разупорядочения (Γ) включает параметр флуктуации массы (Γ_m) и параметр флуктуации деформации (Γ_s) для тройных соединений полу-Гейслера, рассчитанных по модели Абелеса и Слэка [86,87].

$$\Gamma = \Gamma_m + \Gamma_s, \quad (3.2)$$

$$\Gamma_m = \frac{1}{3} \left(\frac{\bar{M}}{M_{ave}} \right)^2 x(1-x) \left(\frac{M_1 - M_2}{\bar{M}} \right)^2, \quad (3.3)$$

$$\Gamma_s = \frac{1}{3} \left(\frac{\bar{M}}{M_{ave}} \right)^2 x(1-x) \varepsilon \left(\frac{r_1 - r_2}{\bar{r}} \right)^2, \quad (3.4)$$

$$\bar{M} = M_1 x + M_2 (1-x), \quad (3.5)$$

$$\bar{r} = r_1 x + r_2 (1-x), \quad (3.6)$$

$$M_{ave} = \frac{1}{3} (\bar{M} + M_3 + M_4), \quad (3.7)$$

где M_1, M_2, M_3 , and M_4 - массы атомов примеси Hf, атомов матрицы V, Fe и Sb, соответственно;

r_1 and r_2 - радиусы атомов примеси Hf, атомов матрицы V соответственно;

x - концентрация Hf;

ε - функция параметра Грюнайзена γ .

ε рассчитана в предположении, что поперечная v_t и продольная v_l скорости распространения звука в материале равны 2974 м/с и 5773 м/с, соответственно, согласно литературным данным, опубликованным В. Kong и другими [88]. Параметр ε был рассчитан в соответствии с выражением (3.8) [89]:

$$\varepsilon = \frac{2}{9} \left(\frac{6.4\gamma(1 + \nu_p)}{1 - \nu_p} \right)^2, \quad (3.8)$$

где ν_p - коэффициент Пуассона, рассчитанный в соответствии с выражением (3.9) [90]:

$$\nu_p = \frac{1 - 2 \left(\frac{v_t}{v_l} \right)}{2 - 2 \left(\frac{v_t}{v_l} \right)}, \quad (3.9)$$

Постоянная Грюнайзена γ была оценена в соответствии с выражением, представленным формулой (3.10) [90]:

$$\gamma = \frac{3}{2} \left(\frac{1 - \nu_p}{2 - \nu_p} \right). \quad (3.10)$$

Рассчитанные параметры рассеяния разупорядочения представлены в таблице 3.3. Из-за значительной разницы в атомной массе и радиусе между атомами V и Hf ($M_V = 50,94$ г/моль и $M_{Hf} = 178,49$ г/моль; $r_V = 1,53$ Å и $r_{Hf} = 1.75$ Å) легирование Hf само по себе вызывает значительные колебания поля масс и деформации решетки. Колебания поля массы и степени деформации увеличиваются при легировании (таблица 3.3). Из этих данных следует, что фактическое уменьшение $\kappa_{реш}$, представленное на рисунке 3.7(в) происходит главным образом из-за флуктуации поля массы, в то время как флуктуация поля деформации оказывает лишь незначительное влияние на рассеяние фононов из-за довольно схожих атомных радиусов V и Hf, как обсуждалось выше. Более того, наноразмерные частицы и мелкие зерна, полученные с помощью процессов МЛ и ИПС, также участвовали в усилении рассеяния фононов при введении большого количества дефектов в зерна [53,70]. Таким образом, теплопроводность κ снизилась на ~57 %, что было получено для образца с $x = 0,2$ и составило около $(4,31 \pm 0,22)$ Вт/(м·К) вблизи комнатной температуры, как показано на рисунке 3.7(б). Более высокое

значение κ , зарегистрированное для $x = 0,3$, в сравнении с $x = 0,2$, обусловлено более высокой относительной плотностью образца с $x = 0,3$, по сравнению с образцов с $x = 0,2$, как показано в таблице 3.1. Кроме того, можно заметить, что решеточная теплопроводность $\kappa_{реш}$ оказывает больший вклад в теплопроводность в системе $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ по сравнению с электронным вкладом $\kappa_{эл}$, что указывает на то, что рассеяние на антиструктурных дефектах является эффективным способом снижения теплопроводности соединения FeVSb .

Таблица 3.3 Значения $\kappa_{реш}$, Γ_m , Γ_s , Γ и l_{ph} для образцов номинального состава $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$) при комнатной температуре.

Номинальный состав	$\kappa_{реш}$, Вт/(м·К)	$\Gamma_m (\cdot 10^{-3})$	$\Gamma_s (\cdot 10^{-3})$	$\Gamma (\cdot 10^{-3})$	l_{ph} , Å
FeVSb	$9,91 \pm 0,69$	–	–	–	~38
$\text{FeV}_{0,9}\text{Hf}_{0,1}\text{Sb}$	$5,16 \pm 0,36$	75	1,76	76,76	19,2
$\text{FeV}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{Sb}$	$4,07 \pm 0,29$	120	4,03	124,03	14,4
$\text{FeV}_{0,7}\text{Hf}_{0,3}\text{Sb}$	$4,51 \pm 0,32$	144	6,6	150,60	15,26

Как правило, средняя длина свободного пробега фононов, l_{ph} , могут быть получены с использованием уравнения (1.16). Таким образом, предполагается, что средняя длина свободного пробега фононов в Hf-легированных соединениях полу-Гейслера FeVSb значительно уменьшены по сравнению с соединением FeVSb и демонстрируют значения 14–19 Å для всех образцов, легированных Hf (таблица 3.3).

Температурная зависимость термоэлектрической добротности zT сплавов $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ представлена на рисунке 3.8. Примечательно, что значения zT для всех образцов значительно увеличиваются с повышением температуры. Значения заметно растут с введением атомов Hf в систему FeVSb при $x = 0,1$. В то время как значение zT для $x \geq 0,2$ уменьшилось из-за снижения фактора мощности, несмотря на снижение теплопроводности. Максимальное значение $zT \sim (0,08 \pm 0,01)$ было получено при 600 К при $x = 0,1$ из-за увеличения фактора мощности и связанного с этим снижения теплопроводности, что выше, чем у Rahidul Hasan и других ($zT = 0,03$ при 573 К для $\text{FeV}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ с $x = 0,1$) [84].

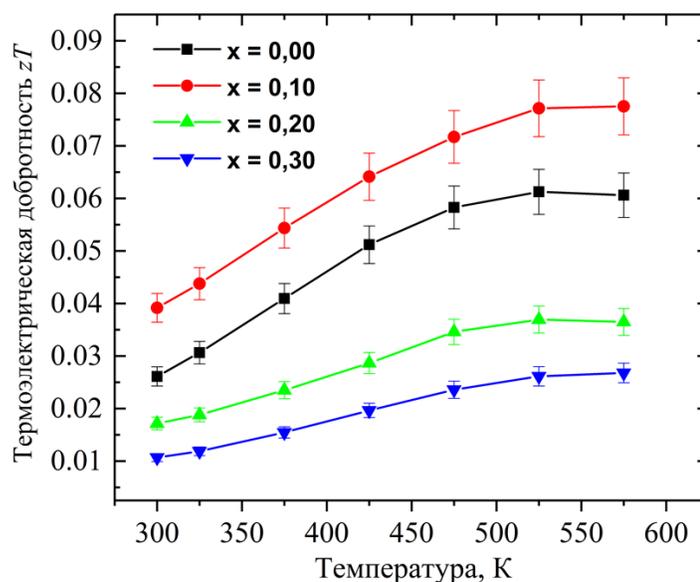


Рисунок 3.8 – Температурная зависимость термоэлектрической добротности zT для образцов номинального состава $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$

Выводы по главе 3

Термоэлектрические образцы соединений сплавов полу-Гейслера FeVSb , легированных Hf, с мелкими зёрнами, были успешно синтезированы с помощью последовательных процедур, начиная с дуговой / индукционной плавки с последующим процессом МЛ, ИПС и отжига. Такой синтез оказался эффективным и быстрым способом получения высокоплотных поликристаллических образцов высокой однородности с уменьшением количества примесной фазы, улучшением однородности микроструктуры и однородного распределения элементов по сравнению с образцами, полученными традиционными методами синтеза.

Термоэлектрические свойства образцов системы сплавов полу-Гейслера $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,3$) были изучены в температурном диапазоне от 300 до 600 К. Электропроводность всех образцов продемонстрировала металлический тип проводимости. Коэффициент Зеебека нелегированного соединения FeVSb имеет отрицательный знак, свидетельствуя о проводимости n -типа. Интересно, что знак изменился на положительный с введением Hf в решетку FeVSb , что связано с тем, что в Hf на один валентный электрон меньше, чем в V. Максимальное значение коэффициента Зеебека было получено для соединения $\text{FeV}_{0,9}\text{Hf}_{0,1}\text{Sb}$ со значением $(144,0 \pm 7,2)$ мкВ/К при 500 К.

Легирование Hf было проведено для усиления рассеяния фононов в системе $\text{FeV}_{1-x}\text{Hf}_x\text{Sb}$. Легирование Hf вызвало значительные колебания поля масс и поля деформаций

в системе из-за значительной разницы в атомной массе и радиусе между V и Hf. Параметры рассеяния разупорядочения, Γ_s , Γ_m , были оценены с помощью модели Абелеса и Слэка и было обнаружено, что они увеличиваются при легировании Hf. В результате был обнаружен большой вклад в снижение решеточной теплопроводности. Было достигнуто резкое снижение решеточной теплопроводности FeVSb на ~58 % при комнатной температуре. Следовательно, в этом исследовании были достигнуты пониженные значения теплопроводности материала из-за увеличения рассеяния точечных дефектов, вызванного введением Hf в систему FeVSb, что привело к максимальному значению $zT \sim (0,08 \pm 0,01)$ при 573 К для $\text{FeV}_{0,9}\text{Hf}_{0,1}\text{Sb}$.

ГЛАВА 4. ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВОВ ПОЛУ-ГЕЙСЛЕРА FeVSb ПУТЕМ ДВОЙНОГО ЛЕГИРОВАНИЯ Hf-Ti

4.1 Введение

С учетом предыдущей работы, представленной в главе 3, в которой было обнаружено, что замена V на Hf усиливает рассеяние фононов, что приводит к увеличению значений zT без влияния на электрические характеристики. В свою очередь, максимальное значение $zT \sim (0,08 \pm 0,01)$ было достигнуто для соединения $\text{FeV}_{0,9}\text{Hf}_{0,1}\text{Sb}$ при 573 К. Дополнительно повысить термоэлектрическую эффективность соединения FeVSb возможно путем двойного легирования. Поскольку считается, что комбинация Hf и Ti более эффективна в снижении решеточной теплопроводности, чем при легировании Hf или Ti, что касается больших различий в атомной массе и размере Hf и Ti. С другой стороны, ожидается, что Ti будет действовать как легирующая примесь *p*-типа и увеличивая концентрацию дырок, что является многообещающим для значительного увеличения электропроводности, а также фактора мощности материала. Это ранее использовалось для достижения высоких значений $zT = 1,0$ в соединении $\text{Hf}_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{CoSb}_{0,8}\text{Sn}_{0,2}$ при 1073 К и значения $zT = 1,2$ при 1200 К в $\text{FeNb}_{0,8}\text{Hf}_{0,1}\text{Ti}_{0,1}\text{Sb}$ [61,62]. Наряду с легированием Ti, в рамках этого исследования для достижения более высокого zT используется формирование ультрадисперсных зерен с использованием длительного механического измельчения, о чем сообщают Giri Joshi и др. [91].

Таким образом, работа, представленная в этой главе, дает возможность провести экспериментальные исследования термоэлектрических свойств сплавов полу-Гейслера $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) методом двойного легирования Hf-Ti. Термоэлектрические свойства изучались в диапазоне температур от 100 до 900 К. Кроме того, при комнатной температуре были исследованы транспортные свойства, включая коэффициент Холла, подвижность Холла и концентрацию носителей заряда. Полученные сплавы были исследованы с помощью методов РФА, СЭМ и ЭДС.

4.2 Получение образцов

Слитки номинальных составов $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) были синтезированы из чистых элементов Fe, V, Hf, Ti и Sb методом дуговой плавки с последующей индукционной плавкой в атмосфере аргона для предотвращения любого окисления во время

плавления. Чтобы компенсировать потери массы сурьмы при индукционной плавке, около 3 мас. % добавлялось дополнительной Sb. Слитки были переплавлены три раза для обеспечения однородности. Полученные слитки отжигались при 923 К в течение 48 ч в вакуумированной кварцевой трубке с давлением 10^{-3} Торр с последующей закалкой в холодную воду. Затем полученные слитки измельчали в порошок в агатовой ступе, а затем измельчали в шаровой мельнице в атмосфере аргона при 450 об/мин в течение 2 часов. Полученные порошки загружали в графитовые матрицы диаметром 12,7 мм и консолидировали в вакууме с использованием метода ИПС при 1023 К при одноосном давлении 65 МПа с временем выдержки 15 минут. Полученные образцы в форме диска запаивали в вакуумированную кварцевую трубку и отжигали при 923 К в течение 3 дней. Для измерения температуропроводности использовались образцы в форме диска диаметром 12,7 мм и толщиной $\sim 1,5$ мм. Затем диски разрезали на бруски размером около $10 \text{ мм} \times 2,5 \text{ мм} \times 1,5 \text{ мм}$ для измерения электротранспортных свойств.

4.3 Обсуждение результатов

4.3.1 Структурные исследования

Исследования кристаллической структуры сплавов FeVSb, легированных Hf-Ti, проводились методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы объемного и отожженного $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) образцы представлены на рисунке 4.1(a). Все основные дифракционные пики хорошо согласованы и могут быть отнесены к фазе FeVSb HH (PDF#25-1134) в качестве доминирующей фазы, демонстрирующей кристаллическую структуру кубического типа MgAgAs (пространственная группа $F\bar{4}3m$). Однако небольшая доля VSb₂ (PDF#01-089-5149) в качестве вторичной фазы наблюдалась для образцов с $x \geq 0,4$. Параметр элементарной ячейки нелегированного образца $\text{FeV}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{Sb}$ составляет $a = 5,8665 \text{ \AA}$, что немного выше, чем у FeVSb [12], что обусловлено разницей между ковалентными радиусами Hf и V ($r_{\text{Hf}} = 1,75 \text{ \AA}$ и $r_{\text{V}} = 1,53 \text{ \AA}$). Более того, было обнаружено, что постоянная решетки увеличивается при увеличении уровня легирования Ti для всех образцов при $x > 0,0$, что хорошо согласуется с законом Vegarda рисунок 4.1(б) [78], поскольку ковалентный радиус Ti ($r_{\text{Ti}} = 1,60 \text{ \AA}$) больше, чем у V.

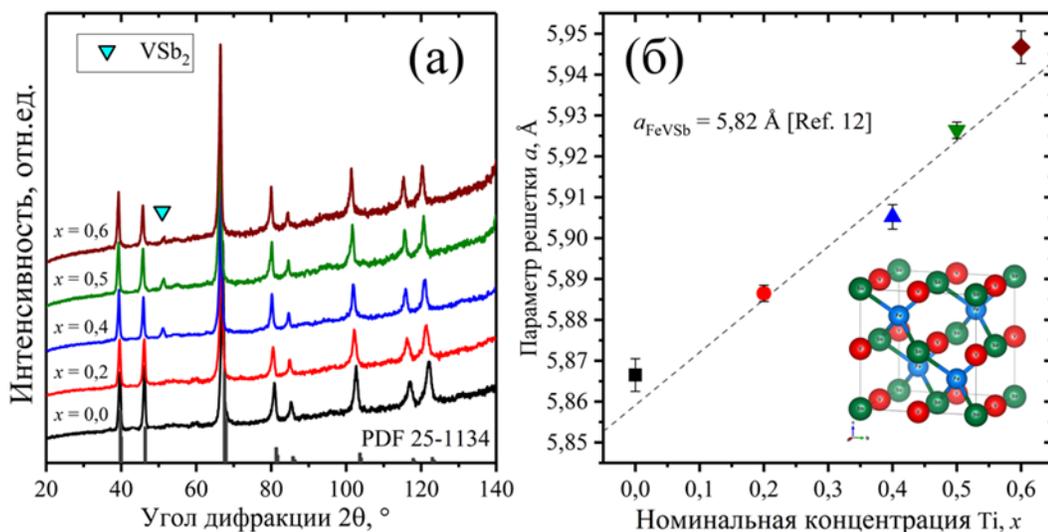


Рисунок 4.1 - (а) Дифрактограмма и (б) параметр решетки для сплавов полу-Гейслера $\text{Fe}(\text{V}_{0.8}\text{Hf}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$)

Расчет параметров решетки методом Ритвельда для дифрактограмм был выполнен в предположении кубической симметрии с пространственной группой $F\bar{4}3m$ и использованием функции псевдо-Войтта для профилей пиков. Уточнение было выполнено при условии, что все сайты полностью заняты. На рисунке 4.2 показаны экспериментальные (круги) и рассчитанные (сплошные линии) дифракционные спектры, полученные при комнатной температуре, с их различиями, нанесенными под вертикальными линиями.

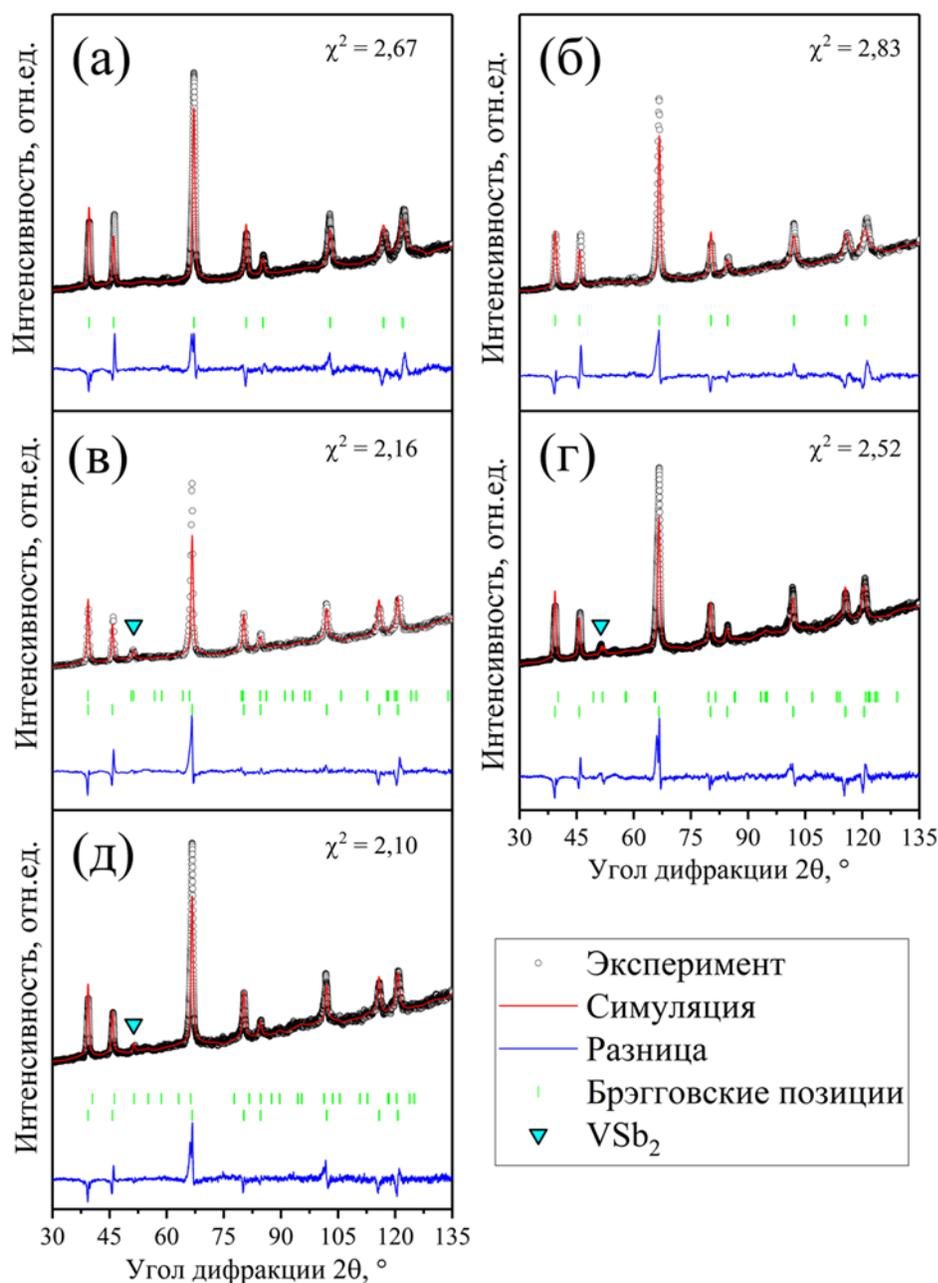


Рисунок 4.2 - Расчет методом Ритвельда рентгенограмм для серии $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$: (а) $x = 0,0$; (б) $x = 0,2$; (в) $x = 0,4$; (г) $x = 0,5$ и (д) $x = 0,6$

Микроструктура и морфология порошковых образцов после МП изучалась с помощью сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии СЭМ проиллюстрированы на рисунке 4.3. Хорошо видно, что образцы являются поликристаллическими с высокой кристалличностью, однородностью с высокой плотностью, а связь между зернами довольно прочная. Согласно СЭМ анализу, средний размер частиц исследуемых порошков составил

~600 нм и показал, что он составляет приблизительно 0,58 мкм, 0,51 мкм, 0,47 мкм, 0,39 мкм, 0,31 мкм для $x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$ соответственно.

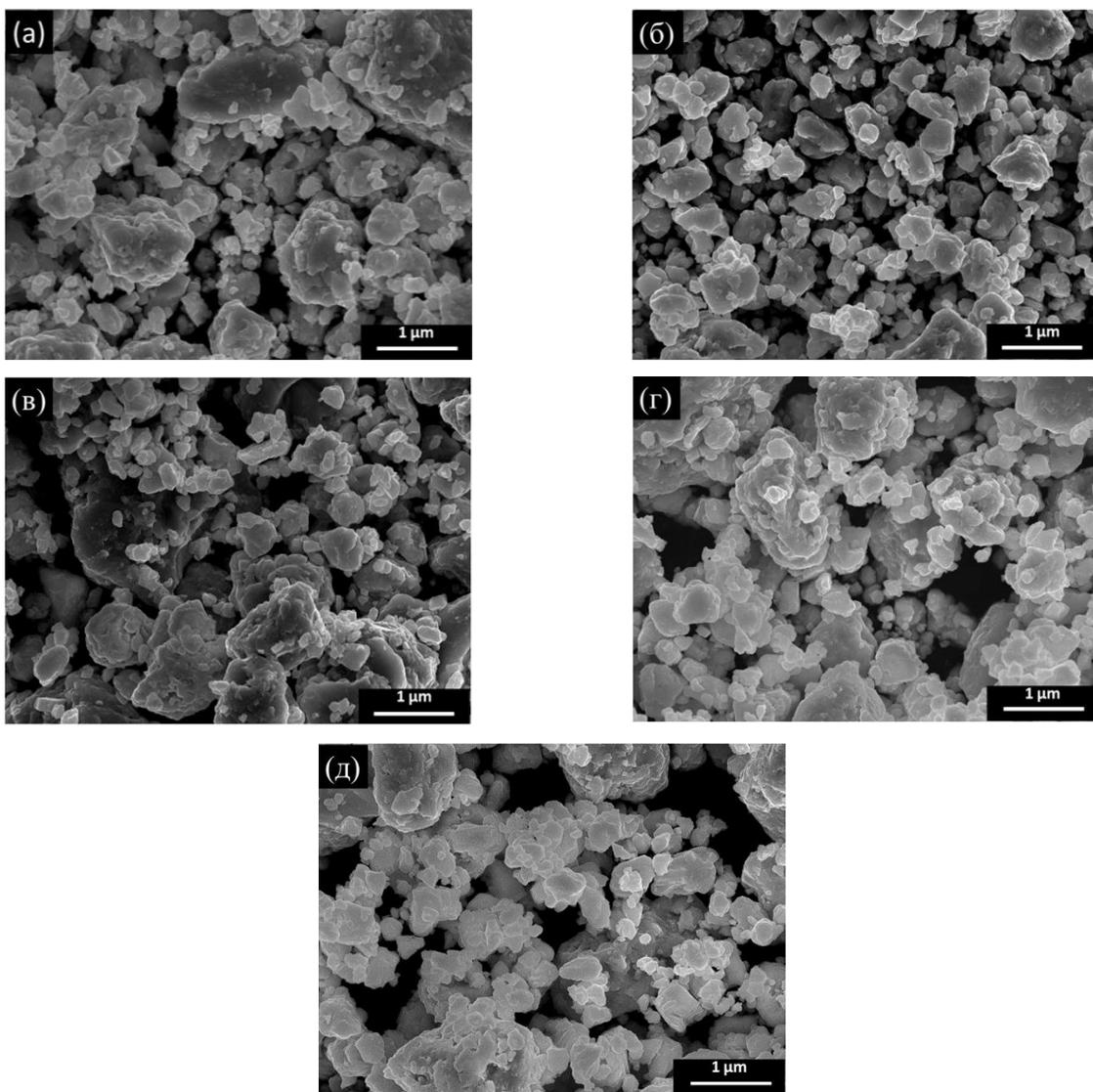


Рисунок 4.3 - Микрофотографии SEM образцов порошка $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ после шарового измельчения при 450 об/мин в течение 2 ч; (а) $x = 0,0$; (б) $x = 0,2$; (в) $x = 0,4$; (г) $x = 0,5$ и (д) $x = 0,6$

Микрофотографии СЭМ спеченных образцов с различной плотностью показаны на рисунке 4.4. Образцы, после шарового помола и отжига в течение 3 дней, демонстрируют высокую относительную плотность, более 91 % от теоретической (см. таблицу 4.1). Размер зерен уменьшается с увеличением содержания Ti, что хорошо согласуется со значениями, оцененными уравнением Шеррера для размера кристаллитов D [79]. Такое уменьшение

размера зерен можно было бы объяснить деформацией решетки из-за замещения атома Ti большего размера на позициях V [92].

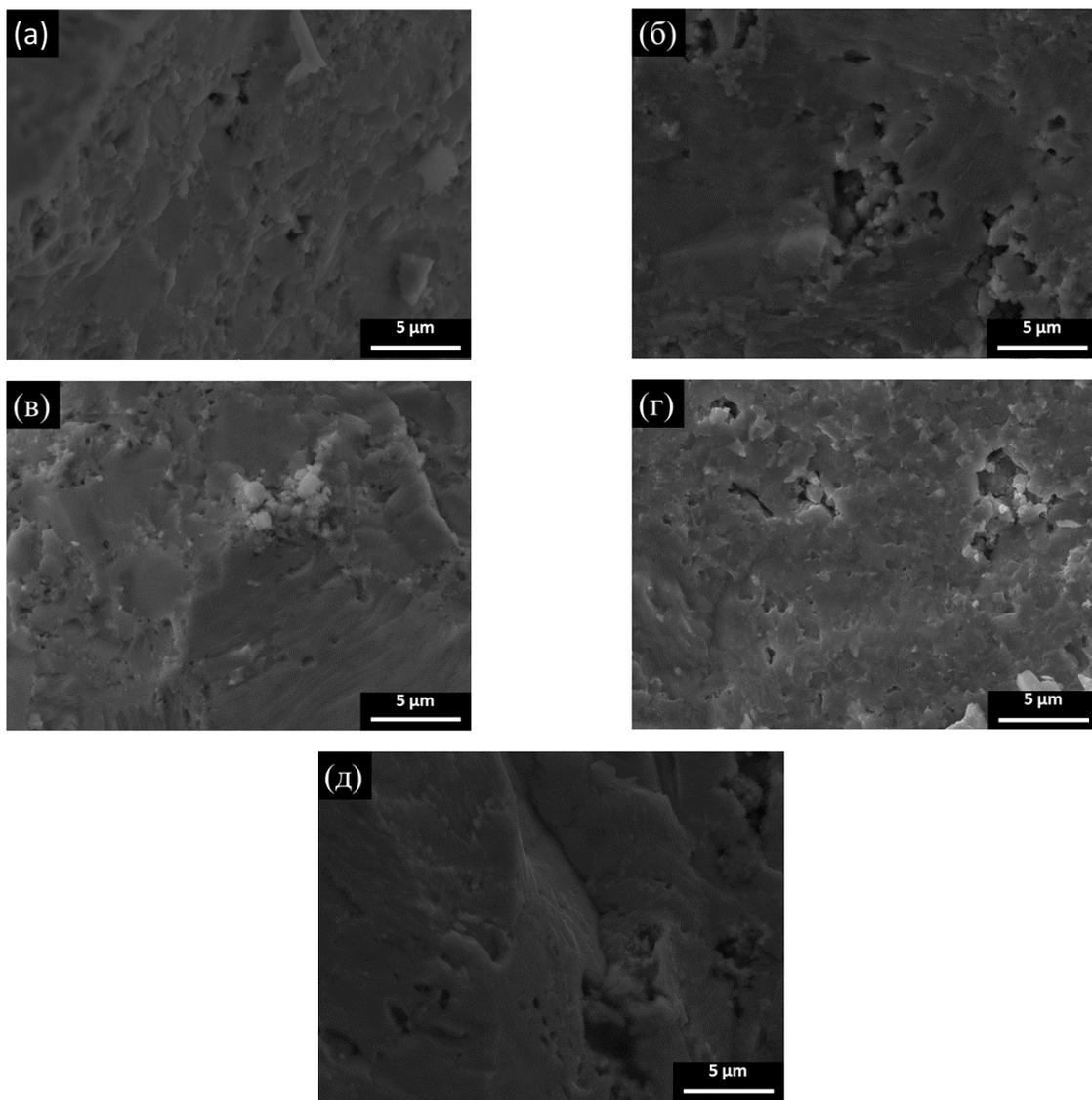


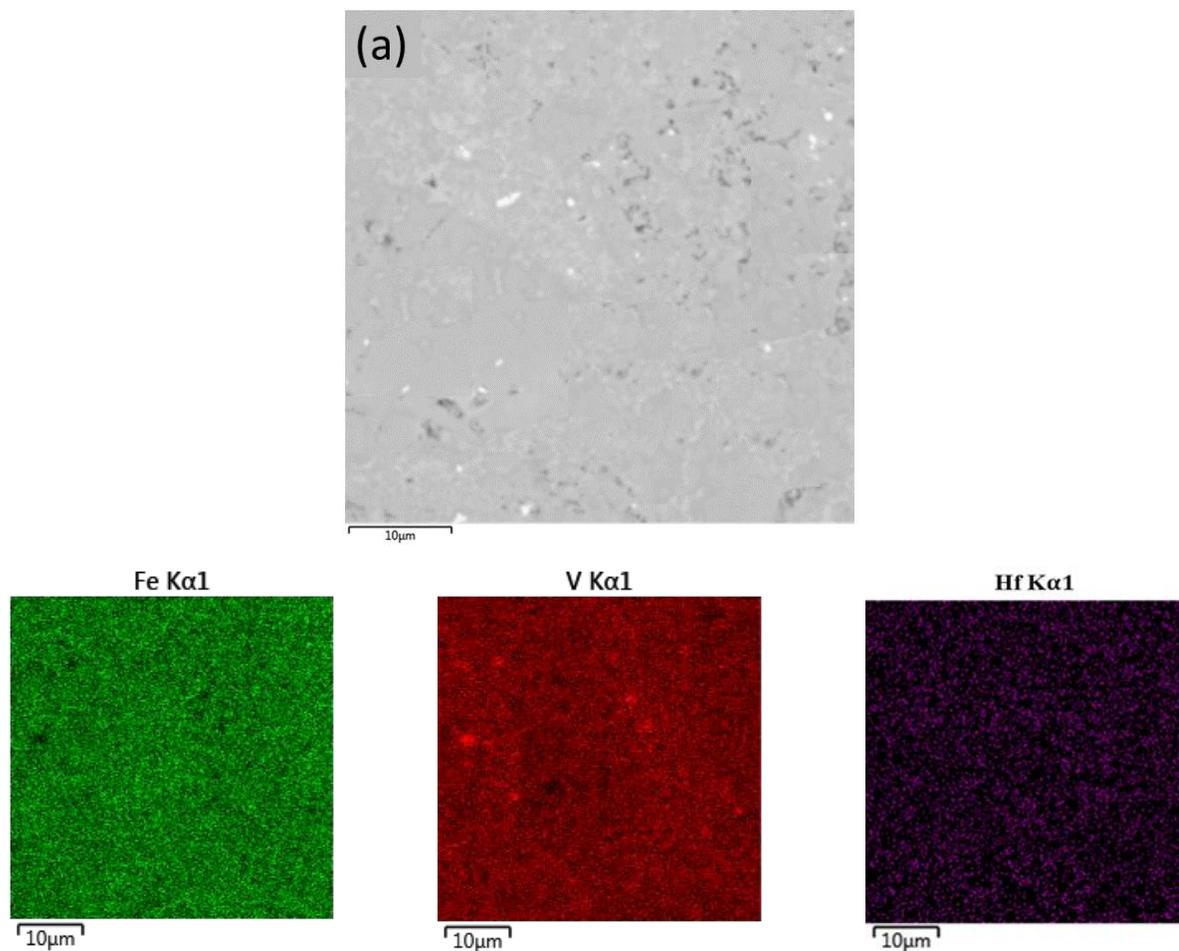
Рисунок 4.4 - СЭМ-микрофотографии образцов $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ после ИПС и отжига с различной относительной плотностью; (а) $x = 0,0$; (б) $x = 0,2$; (в) $x = 0,4$; (г) $x = 0,5$ и (д) $x = 0,6$

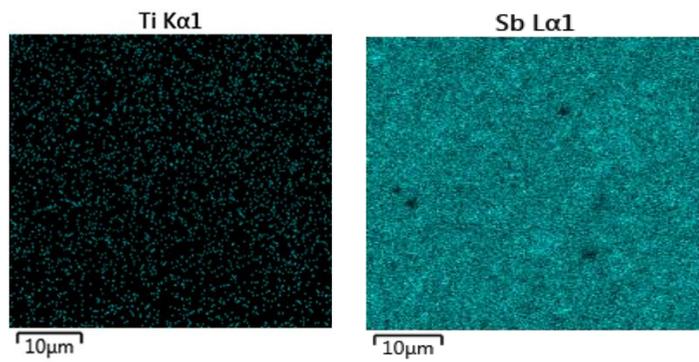
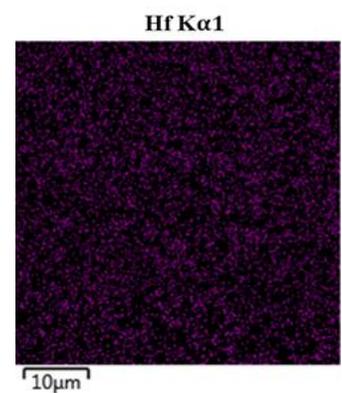
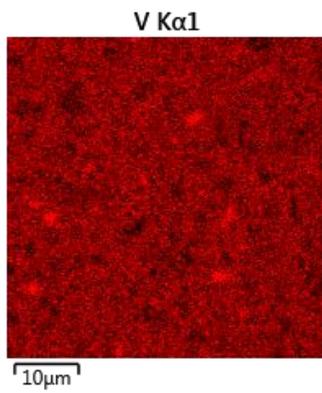
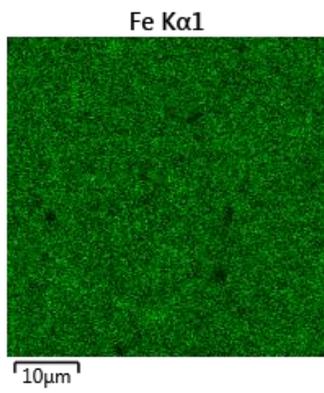
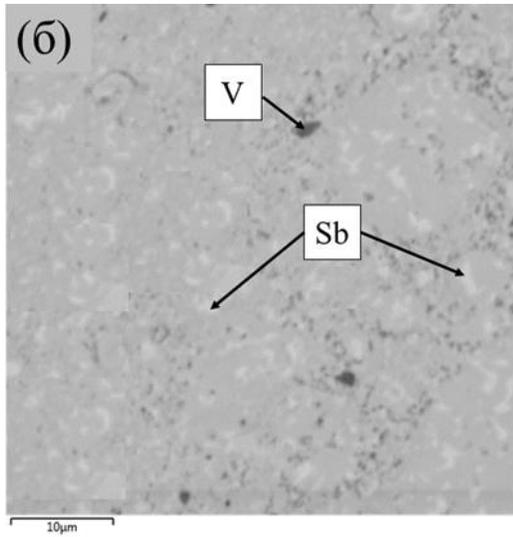
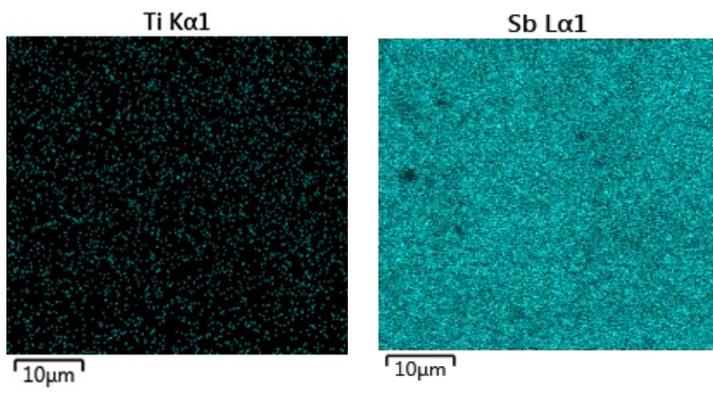
Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что фактические составы хорошо согласуются с номинальными составами соответствующих элементов (Fe, V, Hf, Ti и Sb) таблица 4.1. Изображение полированной поверхности с картами распределения элементов для образцов $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6$) показаны на

рисунке 4.5, что подтверждает равномерное распределение составляющих его элементов. Не было никаких других элементов, кроме исходных компонентов: Fe, V, Hf, Ti и Sb.

Таблица 4.1 Номинальный состав, фактический состав (по ЭДС), размер кристаллитов D и относительная плотность ρ для $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,6$).

Номинальный состав	Актуальный состав	D (нм)	ρ (%)
$\text{FeV}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{0,99}\text{V}_{0,82}\text{Hf}_{0,16}\text{Sb}_{1,04}$	15,8	94,9
$\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{1,00}(\text{V}_{0,78}\text{Hf}_{0,18})_{0,81}\text{Ti}_{0,19}\text{Sb}_{1,04}$	14,9	91,4
$\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{1,00}(\text{V}_{0,76}\text{Hf}_{0,17})_{0,61}\text{Ti}_{0,39}\text{Sb}_{1,04}$	14,5	91,2
$\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{1,06}(\text{V}_{0,81}\text{Hf}_{0,15})_{0,52}\text{Ti}_{0,48}\text{Sb}_{0,98}$	13,6	94,7
$\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{1,05}(\text{V}_{0,79}\text{Hf}_{0,14})_{0,41}\text{Ti}_{0,59}\text{Sb}_{1,00}$	13,1	93,1





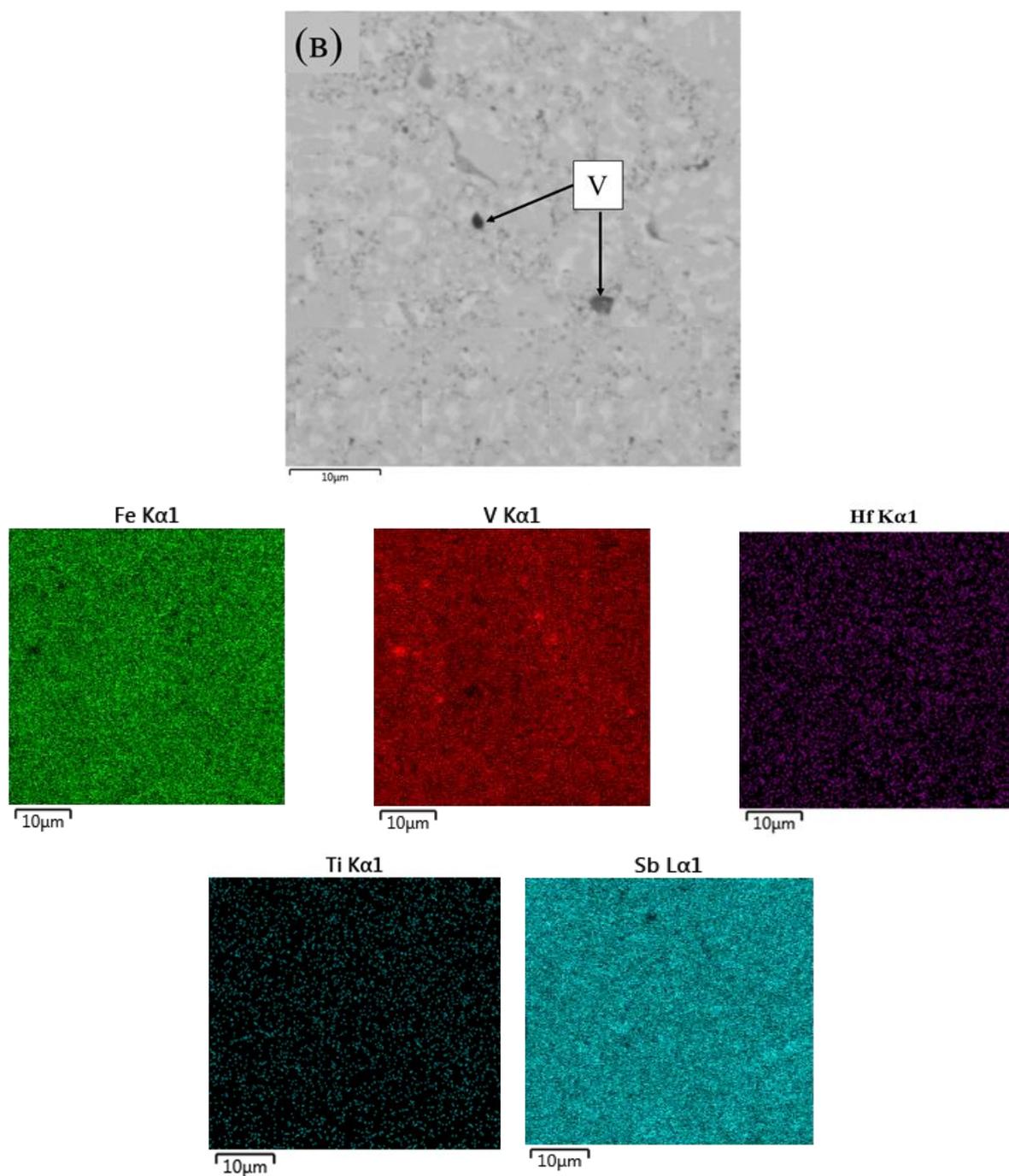


Рисунок 4.5 - СЭМ микрофотография и элементный состав по результатам ЭДС картирования с полированной поверхности для образцов $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$; (а) $x = 0,2$; (б) $x = 0,4$ и (в) $x = 0,6$

4.3.2 Транспортные и термоэлектрические свойства

Транспортные свойства $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) образцы были исследованы в зависимости от температуры от 100 до 900 К, как показано на рис. 4.6 и рис. 4.7.

Хорошо известно, что электропроводность акцепторных полупроводников выражается как $\sigma = e\rho\mu$, где e , ρ и μ - заряд электрона, концентрация носителей заряда (дырок) и подвижность носителей заряда соответственно [93]. Зависимости электропроводности как от температуры, так и от уровня легирования следует отнести к соответствующим изменениям ρ и μ . Электропроводность всех образцов (кроме $x = 0,2$) стремительно уменьшается с повышением температуры, демонстрируя металлический тип проводимости до ~ 600 К рисунок 4.6 (а). После этого σ быстро увеличивается при высоких температурах, что связано с переходом в собственную проводимость. В целом, электропроводность была увеличена на 60–80% за счет легирования Ti во всем диапазоне температур. При 900 К нелегированный образец $\text{FeV}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{Sb}$ демонстрирует более низкую электропроводность ($5,9 \pm 0,4 \times 10^2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$), в то время как образец с $x = 0,6$ демонстрирует значение электропроводности $10,8 \pm 0,8 \times 10^2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$. Такие изменения электропроводности в основном объясняются резким увеличением концентрации носителей заряда при легировании Ti рисунок 4.6 (б). Однако подвижность носителей заряда сильно снижается из-за замещения Ti на позиции V, что ограничивает дальнейшее улучшение термоэлектрических характеристик этих сплавов. С точки зрения сравнения, аналогичное поведение проводимости ранее сообщалось для легированных и сильно полупроводниковых материалов [94,95].

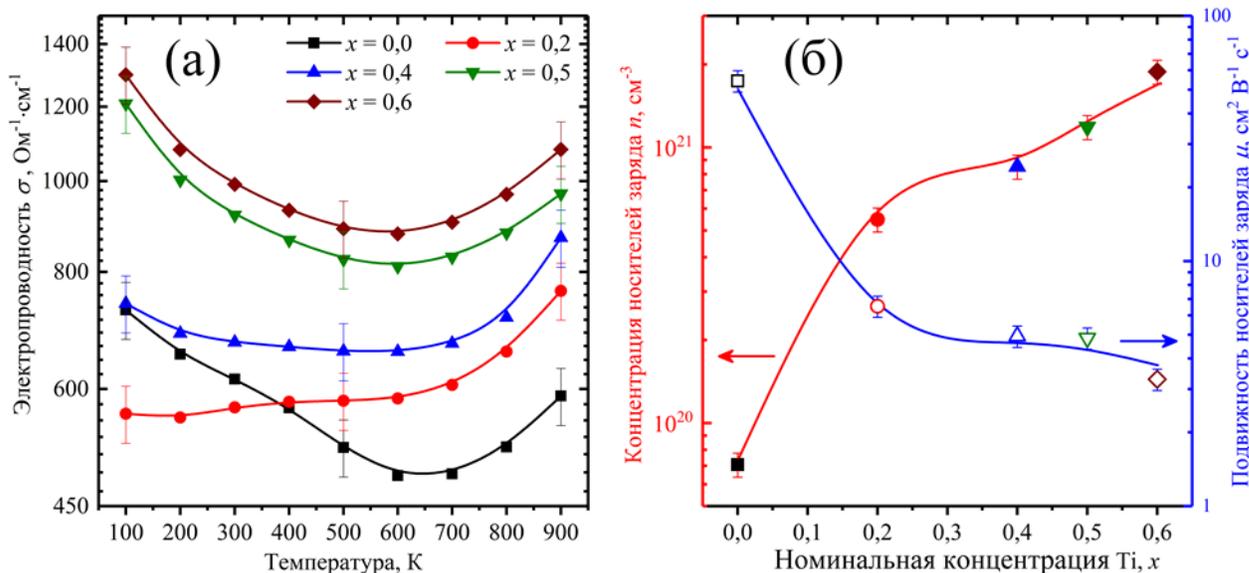


Рисунок 4.6 - (а) Температурная зависимость электропроводности и (б) концентрация носителей заряда при комнатной температуре и подвижность носителей заряда Холла образцов $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) в зависимости от номинального содержания Ti

Как показано на рисунке 4.7 (а), значения коэффициента Зеебека соответствуют измерениям электропроводности, т.е. нелегированный образец с наименьшей электропроводностью имеет самый высокий коэффициент Зеебека; образец с $x = 0,6$ имеет самую высокую проводимость и, следовательно, демонстрирует самый низкий коэффициент Зеебека. Как правило, положительные значения Зеебека указывают на проводимость p -типа в исследуемых образцах. Абсолютные значения коэффициента Зеебека увеличиваются с повышением температуры; после достижения максимума, S_{max} , следует резкое снижение. Максимальный коэффициент Зеебека был получен для $FeV_{0,8}Hf_{0,2}Sb$ со значением $(189 \pm 9,45)$ $\mu V \cdot K^{-1}$ при ~ 610 К, что выше, чем у R. Hasan и др. для однократно легированного $FeV_{1-x}Ti_xSb$ [96]. Используя формулу $E_g \sim 2e|S_{max}|T_{max}$, полученную Goldsmid [19], где S_{max} - максимальный коэффициент Зеебека, например, ширина запрещенной зоны, e - электронный заряд, а T_{max} - абсолютная температура, при которой возникает S_{max} . Оценена тепловая запрещенная зона $\sim 0,23$ эВ для $FeV_{0,8}Hf_{0,2}Sb$, и $0,18-0,12$ эВ наблюдается для образцов $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{1-x}Ti_xSb$ ($x = 0,2; 0,4 0,5, 0,6$) (см. таблицу 4.2). Рассчитанные значения E_g показывают, что ширина запрещенной зоны немного уменьшается с увеличением уровня легирования. Более того, T_{max} слегка смещается в сторону более высоких температур при более высоком содержании Ti, что приводит к подавлению собственного возбуждения неосновного носителя и приводит к тому, что S_{max} слегка смещается в сторону более высоких температур при более высоком содержании Ti.

На рисунке 4.7б показана температурная зависимость коэффициента мощности исследуемых образцов. Из-за резкого снижения коэффициента Зеебека при легировании коэффициент мощности легированных образцов также снижается во всем диапазоне температур. Наибольший коэффициент мощности наблюдается для образца с одним легированием $FeV_{0,8}Hf_{0,2}Sb$ со значением $(17,5 \pm 2,1)$ $\mu Wt \cdot cm^{-1} \cdot K^{-2}$ при 600 К. Однако образец $FeV_{0,8}Hf_{0,2}Sb$ также обладает самой высокой теплопроводностью по сравнению с образцами, легированными Hf-Ti, что будет обсуждаться в следующей части свойства теплового переноса.

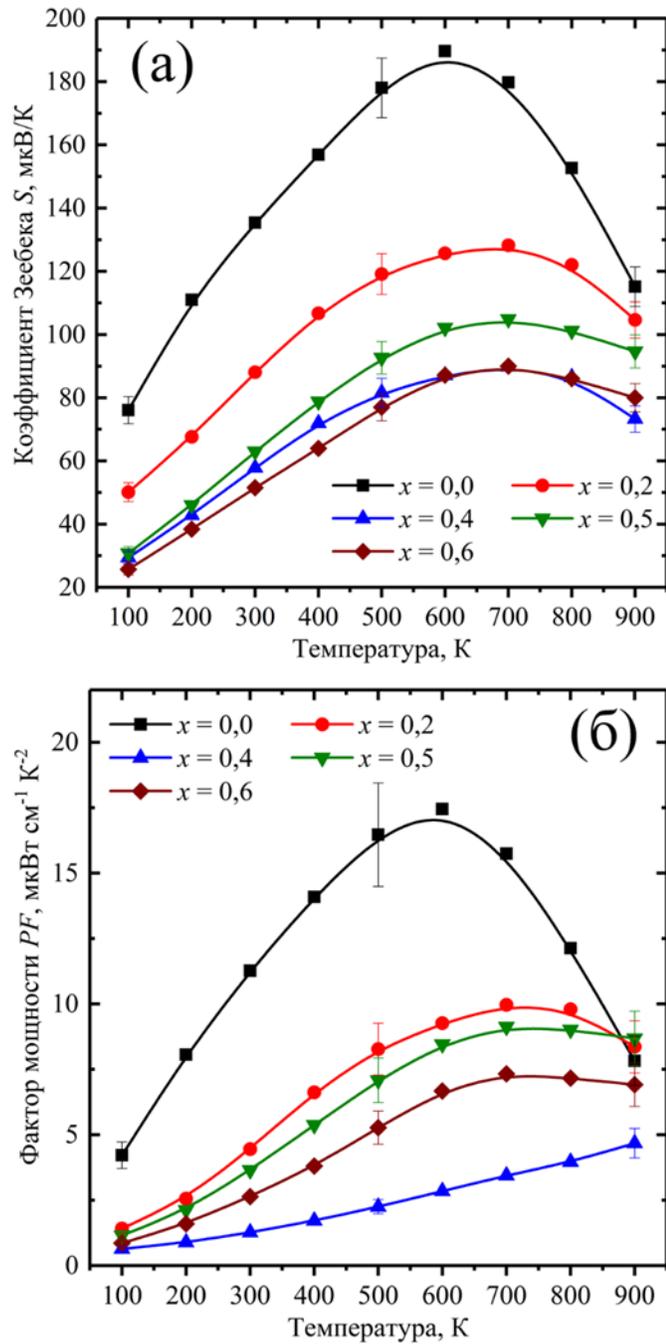


Рисунок 4.7 - Температурная зависимость термоэлектрических свойств $\text{Fe}(\text{V}_{0.8}\text{Hf}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) образцы; (а) коэффициент Зеебека и (б) коэффициент мощности.

4.3.3 Расчеты

Коэффициент Зеебека был проанализирован в рамках однодолинной зонной структуры SPB в приближении рассеяния на акустических фононах [97]:

$$S(\xi) = \pm \frac{k_B}{e} \left(\frac{(\varphi + 5/2)F_{\varphi+3/2}(\xi)}{(\varphi + 3/2)F_{\varphi+1/2}(\xi)} - \xi \right), \quad (4.1)$$

где $F_n(\xi)$ – интеграл Ферми n порядка,

$$F_n(\xi) = \int_0^\infty \frac{\epsilon^n d\epsilon}{1 + e^{\epsilon - \xi}}, \quad \xi = \frac{E_F}{k_B T}, \quad (4.2)$$

где k_B – постоянная Больцмана Дж/К;
 e – элементарный заряд электрона, Кл;
 φ – параметр рассеяния;
 ξ – безразмерный уровень Ферми;
 E_F – энергия Ферми.

В приближении рассеяния основных носителей заряда на акустических фононах в качестве основного механизма рассеяния, $\varphi = -1/2$. Безразмерный уровень Ферми ξ может быть оценен из измеренных значений коэффициента Зеебека, что представлено в таблице 4.2.

Химическая концентрация носителей заряда n_H , связана с эффективной массой плотности состояний m_d^* , и может быть представлена следующим уравнением [93]:

$$n_H = 2 \frac{N_v}{\sqrt{\pi}} F_{\varphi+1}(\xi), \quad (4.3)$$

где N_v – эффективная плотность состояний:

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_d^* k_B T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (4.4)$$

где h – постоянная Планка.

Измеренная холловская концентрация носителей заряда $n = (e \cdot R_H)^{-1}$, связана с химической концентрацией носителей заряда n_H , соотношением $n = n_H r_H$, где r_H – фактор Холла:

$$r_H(\xi) = \frac{3 F_{\varphi+1}(\xi) \cdot F_{\varphi}(\xi)}{2 F_{\varphi+1/2}^2(\xi)}, \quad (4.5)$$

Для вырожденных полупроводниковых соединений с рассеянием на акустических фононов фактор Холла близок к 1 и $n = n_H$ может быть принято с погрешностью не более ~10 %, что представлено на рисунке 4.8.

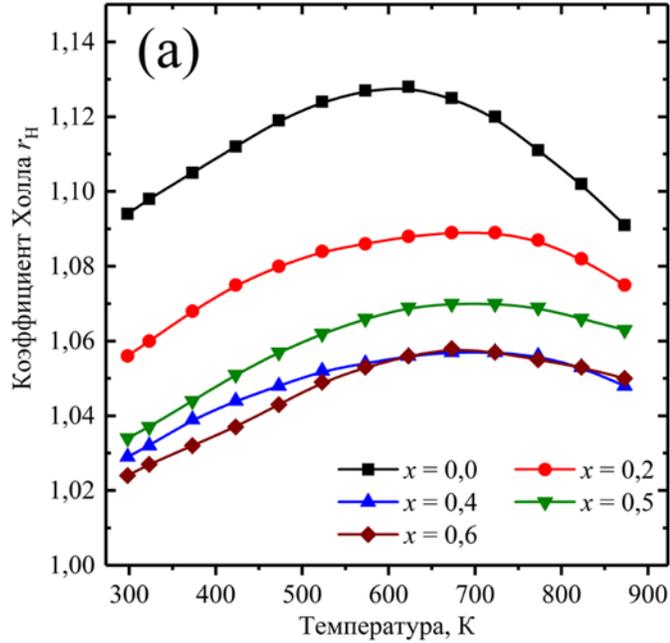


Рисунок 4.8 – Температурная зависимость фактора Холла для образцов номинального состава $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$)

Холловская подвижность носителей заряда в рамках рассеяния на акустических фононах может быть представлена теорией потенциала деформации [98,99]:

$$\mu_H = \frac{e\pi\hbar^4}{\sqrt{2}(k_B T)^{3/2}} \frac{C_{11}}{E_{def}^2 (m_d^*)^{5/2}} \frac{(3/2 + 2\varphi) F_{2\varphi+1/2}(\xi)}{(3/2 + 2\varphi) F_{\varphi+1/2}(\xi)}, \quad (4.6)$$

где C_{11} – упругая постоянная для продольных колебаний, $C_{11} = \alpha v_l^2$;

E_{def} – потенциал деформации, характеризующий взаимодействие носителей заряда и фононов.

Следовательно, эффективная масса способствует и приводит к резкому снижению подвижности носителей заряда (см. таблицу 4.2) из-за обратной зависимости между ними. Следует отметить, что для некоторых систем с широкозонной структурой возможно получить

относительно высокую подвижность носителей благодаря низкому потенциалу деформации. [100].

Таблица 4.2 Значения S , ζ , n_H , μ_H , m_d^* , N_V и E_g для образцов номинального состава $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) при комнатной температуре.

Степень легирования	S , мкВ/К	ζ	n_H , 10^{20} см^{-3}	μ_H , $\text{см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$	m_d^* (m_e)	N_V (10^{20} см^{-3})	E_g , эВ
0,0	135 ± 7	1,37	$0,7 \pm 0,1$	$54,3 \pm 5,4$	1,3	0,4	0,23
0,2	88 ± 5	2,91	$5,5 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,7$	3,7	1,8	0,18
0,4	58 ± 3	4,82	$8,5 \pm 0,9$	$4,9 \pm 0,5$	4,3	2,3	0,13
0,5	63 ± 4	4,39	$11,9 \pm 1,2$	$4,8 \pm 0,5$	5,5	3,2	0,14
0,6	51 ± 3	5,45	$18,8 \pm 1,9$	$3,3 \pm 0,3$	7,3	4,9	0,12

Температурная зависимость температуропроводности образцов $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ показана на рисунке 4.9(а). Примечательно, что температуропроводность всех образцов значительно снижается с увеличением содержания Ti. Поскольку $\kappa_{эл}$ было оценено по хорошо известному закону Видемана-Франца ($\kappa_{эл} = L\sigma T$), число Лоренца, L , вычисляется с использованием модели с однозонной параболической зонной структуры для образцов $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4, 0,5, 0,6$), что представлено на рисунке 4.9(б):

$$L(\xi) = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left(\frac{(\varphi + 7/2)F_{\varphi+5/2}(\xi)}{(\varphi + 3/2)F_{\varphi+1/2}(\xi)} - \left[\frac{(\varphi + 5/2)F_{\varphi+3/2}(\xi)}{(\varphi + 3/2)F_{\varphi+1/2}(\xi)} \right]^2 \right), \quad (4.7)$$

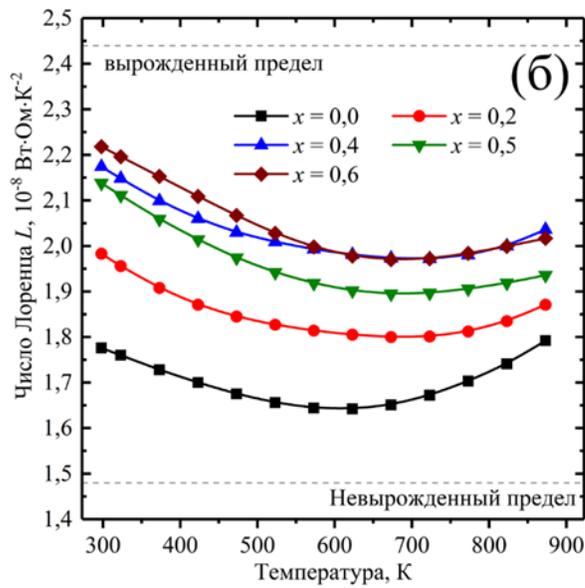
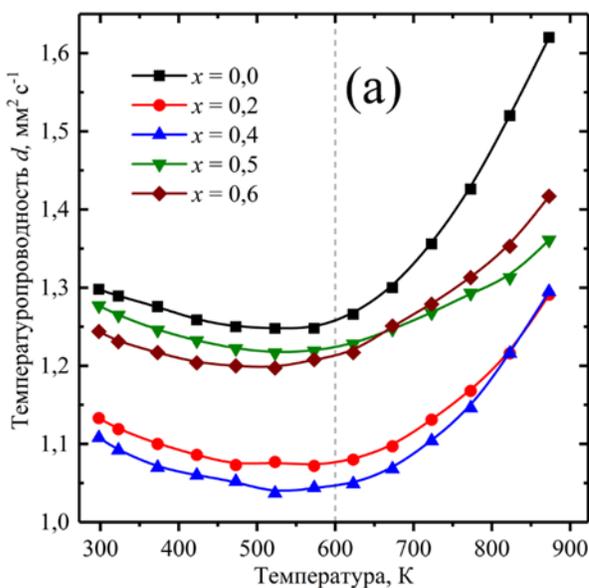


Рисунок 4.9 – Температурная зависимость (а) теплопроводности и (б) числа Лоренца для образцов состава $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$

Температурная зависимость теплопроводности и электронной и решеточной составляющих представлена на рисунке 4.10.

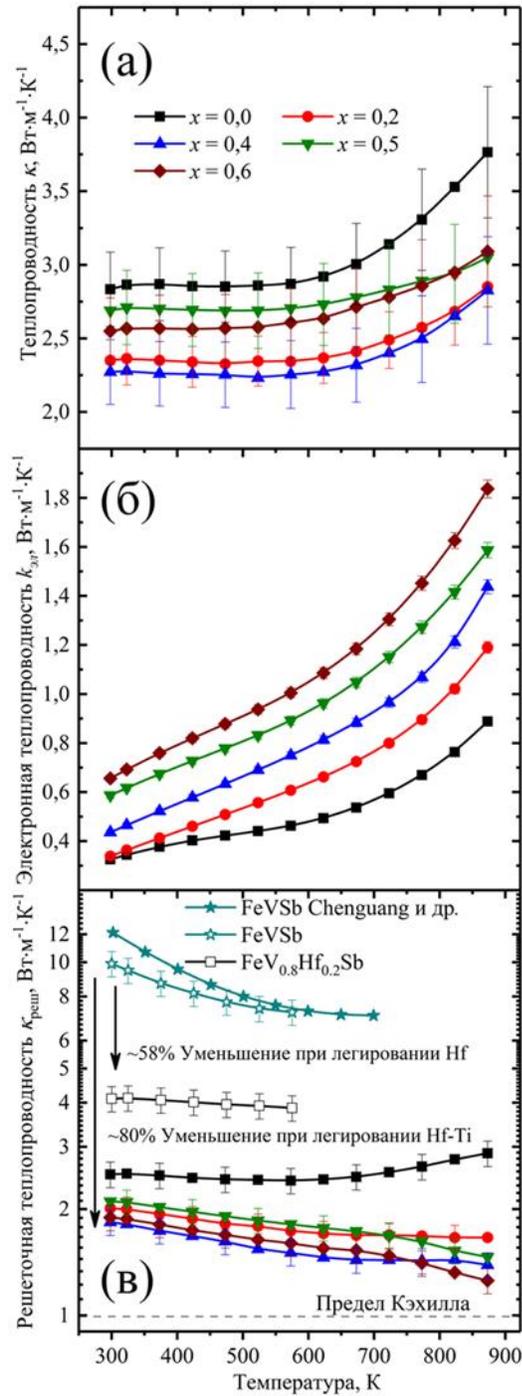


Рисунок 4.10 – Температурные зависимости (а) теплопроводности, (б) электронной составляющей теплопроводности и (в) решеточной составляющей теплопроводности для образцов $\text{Fe}(\text{V}_{0.8}\text{Hf}_{0.2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$). Экспериментальные данные для соединений FeVSb и FeV_{0.8}Hf_{0.2}Sb из главы 3 и работы [101] приведены для сравнения. Минимальное значение теплопроводности κ_{min} рассчитано из модели Кахила [102].

Теплопроводность была снижена на $\sim 20\%$ с $(2,8 \pm 0,25)$ Вт/(м·К) для образца с $x = 0,0$ до $(2,3 \pm 0,22)$ Вт/(м·К) путем легирования при $x = 0,4$ при комнатной температуре, что представлено на рисунке 4.10(а). Уменьшение κ , в основном, является результатом уменьшения $\kappa_{\text{реш}}$, которое преобладает в системе, по сравнению с $\kappa_{\text{эл}}$, что представлено на рисунке 4.10(б) и 4.10(в). Наше предыдущее исследование в главе 3 показывает, что резкое снижение решеточной теплопроводности FeVSb на $\sim 58\%$ при комнатной температуре достигается заменой Hf на позиции V из-за усиленного рассеяния фононов на точечных дефектах. Дальнейшее снижение решеточной теплопроводности FeVSb может быть достигнуто путем легирования Ti наряду с длительным механическим помолом (2 часа вместо 1 часа, см. данные для FeV_{0,8}Hf_{0,2}Sb на рисунке 4.10(в)) в процессе изготовления. В целом, для образца Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{0,6}Ti_{0,4}Sb наблюдалось снижение $\kappa_{\text{реш}}$ на $\sim 80\%$ по сравнению с FeVSb при комнатной температуре. Минимальное значение $\kappa_{\text{реш}}$ ($1,26 \pm 0,22$) Вт/(м·К) было получено для соединения Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{0,4}Ti_{0,6}Sb при 873 К, близкое к теоретическому минимальному значению (так называемый предел Кахилла [102], который составляет ~ 1 Вт/(м·К)). Такое снижение решеточной теплопроводности при легировании для образцов с двойным легированием подтверждает рассеяние фононов на точечных дефектах, вызванное заменой тяжелыми элементами, характеризующимися отличием в атомной массе и размере между атомами в матрице и примесями ($M_V = 50,94$ г/моль, $M_{\text{Hf}} = 178,49$ г/моль и $M_{\text{Ti}} = 47,88$ г/моль; $r_V = 1,53$ Å, $r_{\text{Hf}} = 1,75$ Å и $r_{\text{Ti}} = 1,60$ Å) в качестве основного механизма рассеяния фононов, о котором сообщается для соединений сплавов полу-Гейслера [62,63,101,103]. Чтобы количественно оценить этот вклад, модель Абелеса и Слэка была использована для вычисления параметра рассеяния разупорядочения Γ [86,87].

Расчитанные параметры рассеяния разупорядочения приведены в таблице 4.3. Отмечено, что колебания поля массы и деформации увеличивались при легировании. Из этих данных следует, что фактическое уменьшение $\kappa_{\text{реш}}$ происходит главным образом из-за флуктуации поля массы, в то время как флуктуация поля деформации оказывает лишь незначительное влияние на рассеяние фононов из-за довольно схожих атомных радиусов V и Ti, как обсуждалось выше. Кроме того, средние свободные пробеги фононов, l_{ph} , могут быть получены с использованием уравнения (1.16). Таким образом, предполагается, что средняя длина свободного пробега фононов в соединениях сплавов полу-Гейслера FeVSb с двойным легированием Hf-Ti с двойным легированием значительно уменьшены по сравнению с образцом FeVSb, легированным Hf, и показывают 8–10 Å для всех образцов, легированных Hf-

Ti (таблица 4.3). Следует отметить, что увеличение решеточной теплопроводности при высокой температуре может быть связано с биполярным вкладом в теплопроводность κ_b : $\kappa_b = (S_h - S_e)^2 T \sigma_h \sigma_e / (\sigma_h + \sigma_e)$, где S_h , S_e и σ_h , σ_e – вклады в коэффициент Зеебека и электропроводность дырок и электронов, соответственно.

Таблица 4.3 Значения $\kappa_{реш}$, Γ_m , Γ_s , Γ and l_{ph} для образцов номинального состава $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) при комнатной температуре.

Номинальный состав	$\kappa_{реш}$, Вт/(м·К)	$\Gamma_m (\times 10^{-3})$	$\Gamma_s (\times 10^{-3})$	$\Gamma (\times 10^{-3})$	l_{ph} , Å
FeVSb	$9,91 \pm 0,69$	–	–	–	~38
$\text{FeV}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{Sb}$	$2,51 \pm 0,21$	120	4,03	124,03	10,4
$\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$	$2,01 \pm 0,17$	2,78	0,18	2,96	8,8
$\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,6}\text{Ti}_{0,4}\text{Sb}$	$1,84 \pm 0,15$	4,56	0,22	4,78	8,1
$\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Sb}$	$2,10 \pm 0,17$	4,99	0,21	5,20	9,1
$\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{Sb}$	$1,89 \pm 0,16$	5,05	0,17	5,22	8,4

Температурная зависимость термоэлектрической добротности zT образцов $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ показана на рисунке 4.11. Максимальное значение $zT \sim (0,35 \pm 0,04)$ было экспериментально получено для нелегированного образца при температуре 600–650 К. Однако самый высокий zT при высокой температуре $T = 873$ К был достигнут для образца $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ со значением $\sim (0,27 \pm 0,03)$, что на ~20 % выше, чем у образца, легированного Hf. Улучшение вызвано более низкой решеточной теплопроводностью, вызванной более сильным рассеянием фононов на точечных дефектах, введенных с помощью двойного легирования Hf-Ti.

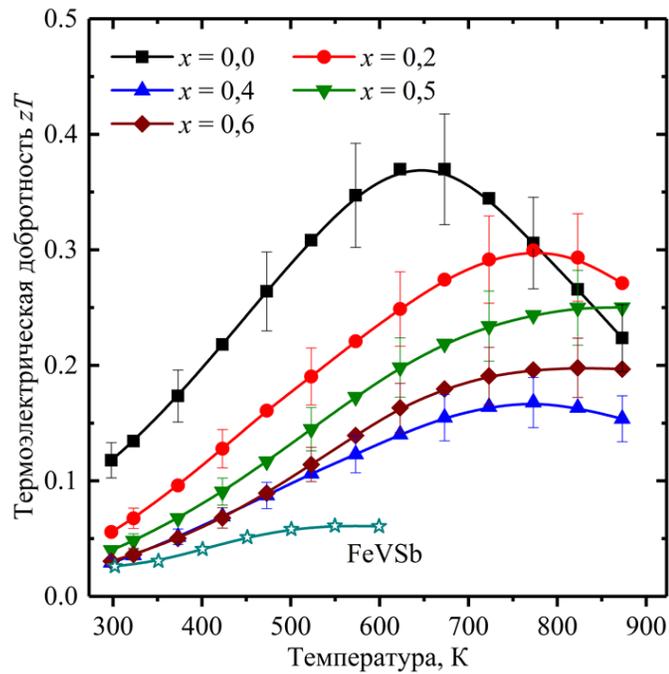


Рисунок 4.11 – Температурная зависимость термоэлектрической добротности zT для образцов номинального состава $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$). Экспериментальные данные для FeVSb из главы 3 приведены для сравнения

Выводы по главе 4

Термоэлектрические свойства сплавов полу-Гейслера номинального состава $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6$) были исследованы в интервале температур от 100 до 900 К. РФА, СЭМ, ЭДС и расчет методом Ритвельда подтвердили хорошо распределение легирующих примесей и однородность образцов. Наряду с легированием Ti для достижения более высокого zT использовалось формирование ультрадисперсных зерен с использованием длительного механического измельчения в рамках этого исследования. В результате было обнаружено значительное повышение концентрации носителей заряда при использовании длительного механического измельчения (2 часа вместо 1 часа) в производстве. Электропроводность была увеличена на 60–80% за счет легирования Ti в системе $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ во всем диапазоне температур. Такое улучшение происходит за счет оптимизации концентрации носителей заряда. Кроме того, было достигнуто заметное увеличение фактора мощности материала. Максимальный PF составил $(17,5 \pm 2,1)$ мкВт/(см·К²) и был достигнут при 600 К для соединения $\text{FeV}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{Sb}$ с максимальным значением S ($189 \pm 9,45$) мкВ/К при ~ 610 К.

Комбинация Hf и Ti была более эффективной в снижении решеточной теплопроводности, чем при однократном легировании Hf. Дальнейшее снижение решеточной теплопроводности FeVSb на ~80 % при комнатной температуре было достигнуто за счет усиления рассеяния фононов на точечных дефектах, которое в основном вызвано более существенными колебаниями поля масс, вызванными двойным легированием Hf-Ti. Минимальное значение $\kappa_{\text{реш}}$ ($1,26 \pm 0,22$) Вт/(м·К) было получено для соединения $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{Sb}$ при 873 К. Максимальное значение $zT \sim (0,27 \pm 0,03)$ при 873 К было достигнуто для образца $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$, что на ~20 % выше, чем у образца, легированного Hf.

ГЛАВА 5. ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ Nb СПЛАВОВ $\text{FeV}_{0,64}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ ПОЛУ-ГЕЙСЛЕРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ДВУМЯ РЕЖИМАМИ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОМОЛА

5.1 Введение

Целью работы, представленной в этой главе, является определение других возможных термоэлектрических материалов на основе FeVSb , которые могут привести к дальнейшему повышению термоэлектрической эффективности сплавов полу-Гейслера. Это основано на работе, представленных в главах 3 и 4. Поскольку максимальное значение $zT \sim (0,08 \pm 0,01)$ было достигнуто для соединения $\text{FeV}_{0,9}\text{Hf}_{0,1}\text{Sb}$ при 573 К в главе 3. И максимальное значение $zT \sim (0,27 \pm 0,03)$ было достигнуто для образца $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ при 873 К, как упоминалось в главе 4. Предполагается, что замена V на Nb является эффективным способом уменьшения $\kappa_{\text{реш}}$, учитывая различия в атомной массе и радиусах [101]. Наряду с легированием Nb были проведены два различных режима механического помола: МП и ВМП с последующей консолидацией методом горячего прессования. Ожидается, что такой синтез позволит значительно увеличить удельную поверхность зерен, что приведет к улучшению электрических и тепловых свойств за счет образования большого количества дефектов в материале при механическом помоле.

В связи с этим в этой главе, будут показаны проанализированы экспериментальные исследования замещения V на Nb в системе $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,15; 0,25$ и $0,40$). Термоэлектрические свойства исследованы в диапазоне температур от 300 до 800 К. Кроме того, при комнатной температуре были изучены транспортные свойства, включая коэффициент Холла, подвижность Холла и концентрацию носителей заряда. Также были проведены структурные исследования с использованием методов РФА, СЭМ и ЭДС.

5.2 Получение образцов

Слитки номинальных составов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,15; 0,25$ и $0,40$) были синтезированы из чистых элементов Fe, V, Hf, Ti, Nb и Sb. Для плавки использовали дуговую и индукционную печь с атмосферой аргона. Sb была завышена для компенсации потерь в процессе индукционной плавки. Полученные слитки отжигали при 923 К в течение 48 ч в кварцевой ампуле в атмосфере вакуума, после чего закаляли в холодной воде. Затем

отожжённые образцы размолоты в мелкий порошок и поместили в барабаны из нержавеющей стали с размольными шарами. Были проведены два различных режима механического легирования в атмосфере аргона. (1) механический помол (МП), в течение 2 часов со скоростью 450 об/мин, сохраняя соотношение шариков и порошковой смеси на уровне 10:1; и (2) высокоэнергетический механический помол (ВМП), в течение 30 минут со скоростью 700 об/мин, сохраняя соотношение шариков и порошковой смеси на уровне 40:1. Для консолидации порошков была использована установка ИПС, в которой при температуре 1023 К при действии одноосного давления 65 МПа порошки спекались в течение 15 минут. Спеченные образцы отжигали в течение 3 дней при температуре 923 К в вакуумированной кварцевой трубке. Для измерения температуропроводности использовались образцы в форме диска диаметром 12,7 мм и толщиной ~ 1,5 мм. Затем диски разрезали на бруски размером около 10 мм × 2,5 мм × 1,5 мм для измерения электротранспортных свойств.

5.3 Обсуждение результатов

5.3.1 Структурные исследования

Исследования кристаллической структуры сплавов полу-Гейслера FeVSb, легированных Hf-Ti-Nb, были проведены методом рентгеноструктурного анализа. Также был определен параметр решетки. На рисунке 5.1(а) показаны рентгенограммы образцов после прессования и отжига $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,15; 0,25$ и $0,40$). Полученные дифракционные пики хорошо согласовались и проиндексировали на фазу FeVSb (PDF # 25-1134) как основную фазу, демонстрирующую кристаллическую структуру кубического типа MgAgAs (пространственная группа F43m). Однако была обнаружена небольшая доля примесных фаз VSb₂ (PDF#01-089-5149) и V₃Sb₂ (PDF#03-065-6444). Такие вторичные фазы наблюдались в образцах ВМП. Из рисунка 5.1(а) видно, что основной пик смещается от более высоких углов к более низким. Этот сдвиг обусловлен соответствующим изменением параметра решетки, которое связано с тем, что ковалентный радиус Nb (1,64 Å) немного больше, чем у V (1,53 Å). Показано, что параметр решетки увеличивается с увеличением количества Nb (см. рис. 5.1б), что соответствует закону Vegарда [78]. Примечательно, что очевидное различие значений a в основном обусловлено различными режимами синтеза (МП и ВМП). Как показано на рисунке 5.1(б), параметр решетки образцов ВМП меньше, чем у образцов МП, что можно объяснить меньшим размером кристаллов образцах ВМП. Этот вывод

может быть подтвержден уравнением Шеррера для размера кристаллитов D (см. таблицу 5.1). Кроме того, в образцах ВМП отличаются большим количеством дефектов кристаллах, таких как дислокации, вакансии, микродеформации, разупорядочение и деформация решетки, вызванные высокоэнергетическим механическим помолотом. Ожидается, что такие дефекты приведут к снижению параметра решетки.

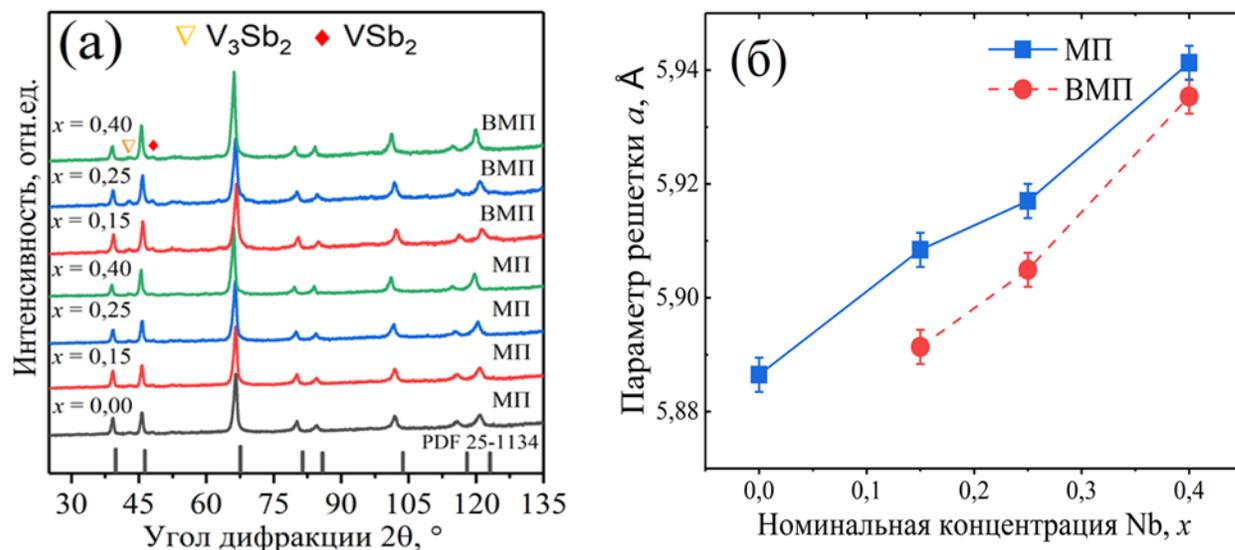
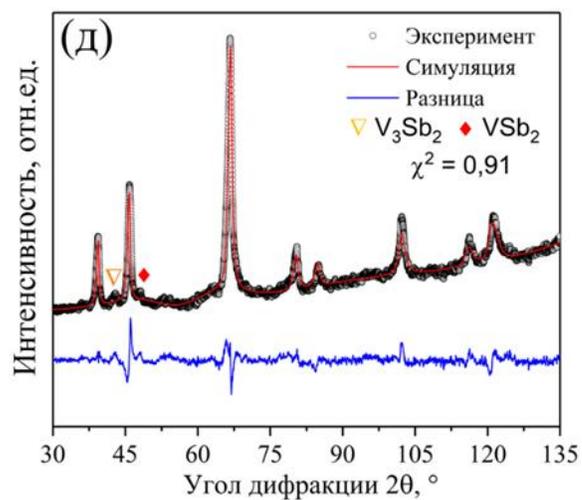
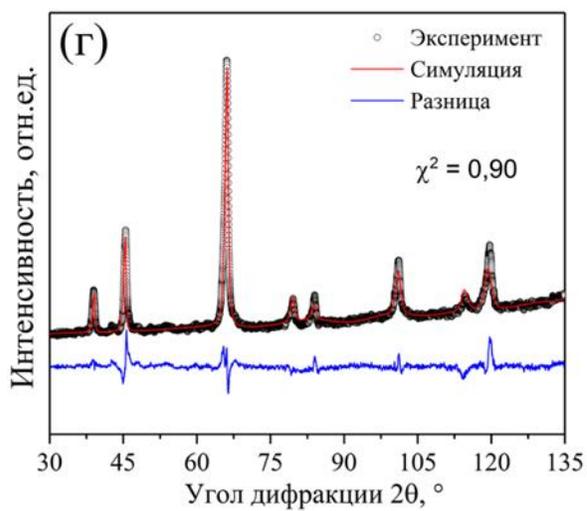
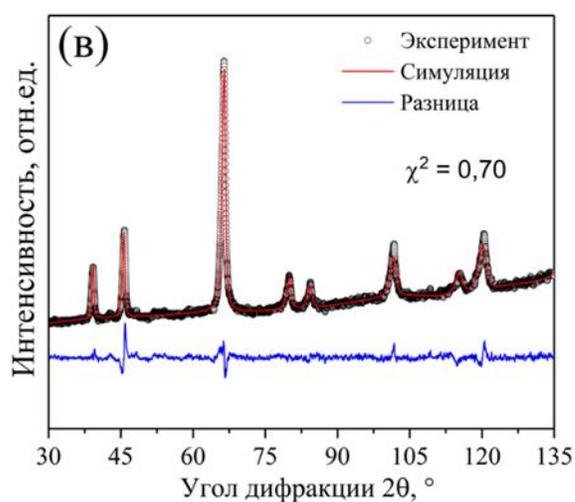
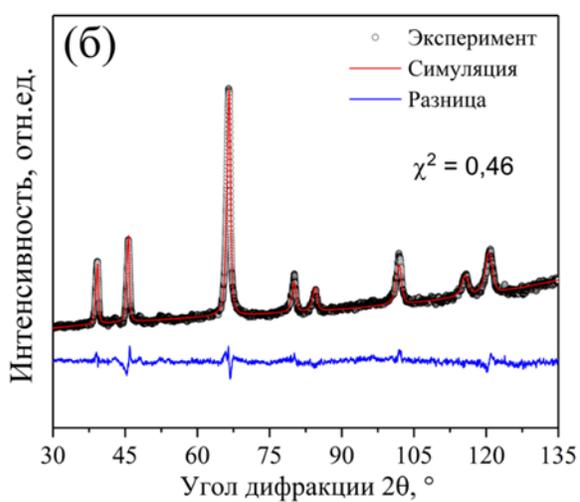
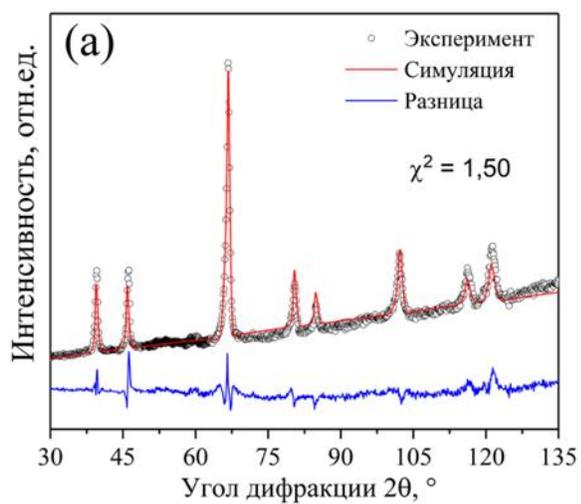


Рисунок 5.1 - (а) Рентгенограммы дифракции и (б) параметр решетки образцов после прессования $FeV_{0,64-x}Nb_xHf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ ($x = 0,0; 0,15; 0,25; 0,40$)

Расчет параметров решетки методом Ритвельда для рентгенограмм был выполнен в предположении кубической симметрии с пространственной группой $F\bar{4}3m$ и использованием функции псевдо-Войта для профилей пиков. Расчет был выполнен в приближении, что все позиции занимают соответствующие атомы. На рисунке 5.2 показаны экспериментальные (круги) и рассчитанные (сплошные линии) дифракционные спектры, по при комнатной температуре, и их различия, обозначенные синим цветом.



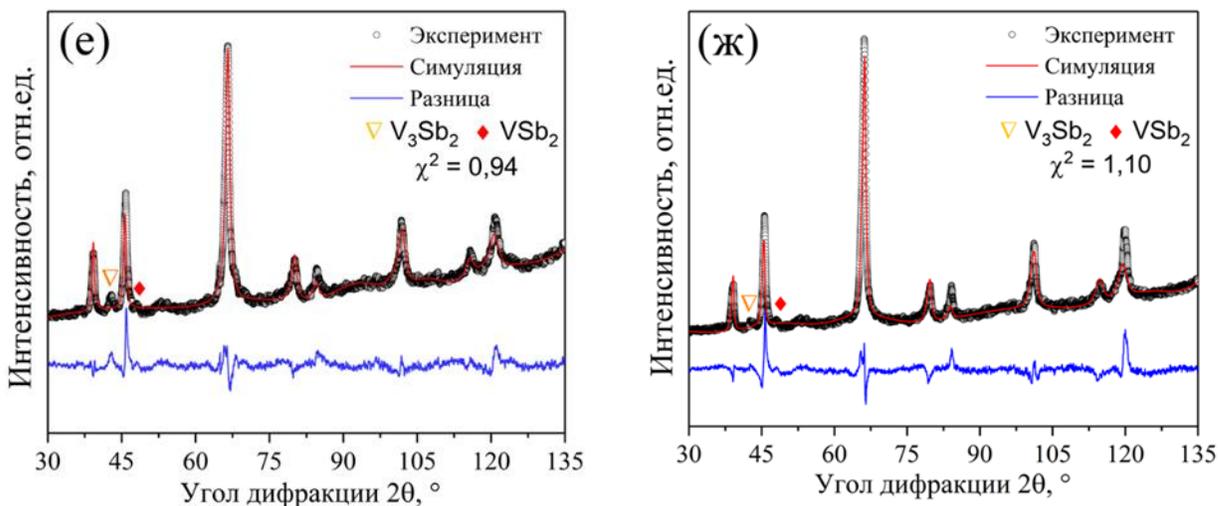
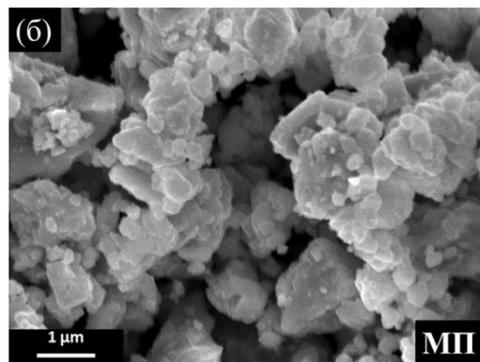
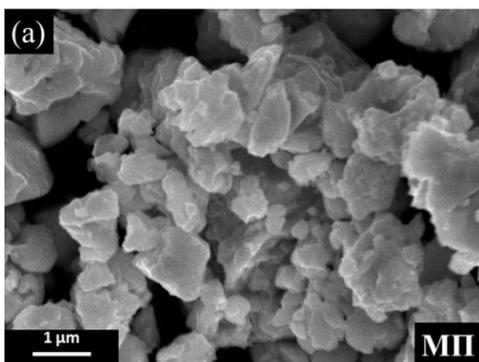


Рисунок 5.2 - Расчет методом Ритвельда рентгенограмм для серии $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$: (а) $x = 0,0$ (МП); (б) $x = 0,15$ (МП); (в) $x = 0,25$ (МП); (г) $x = 0,4$ (МП); (д) $x = 0,15$ (ВМП); (е) $x = 0,25$ (ВМП) и (ж) $x = 0,4$ (ВМП)

Микроструктура и морфология порошковых образцов после МП была изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии СЭМ представлены на рисунке 5.3. Хорошо видно, что образцы МП и ВМП являются поликристаллическими с высокой кристалличностью и однородностью. Хотя зерна распределены случайным образом, связь между зернами довольно сильна для всех образцов.



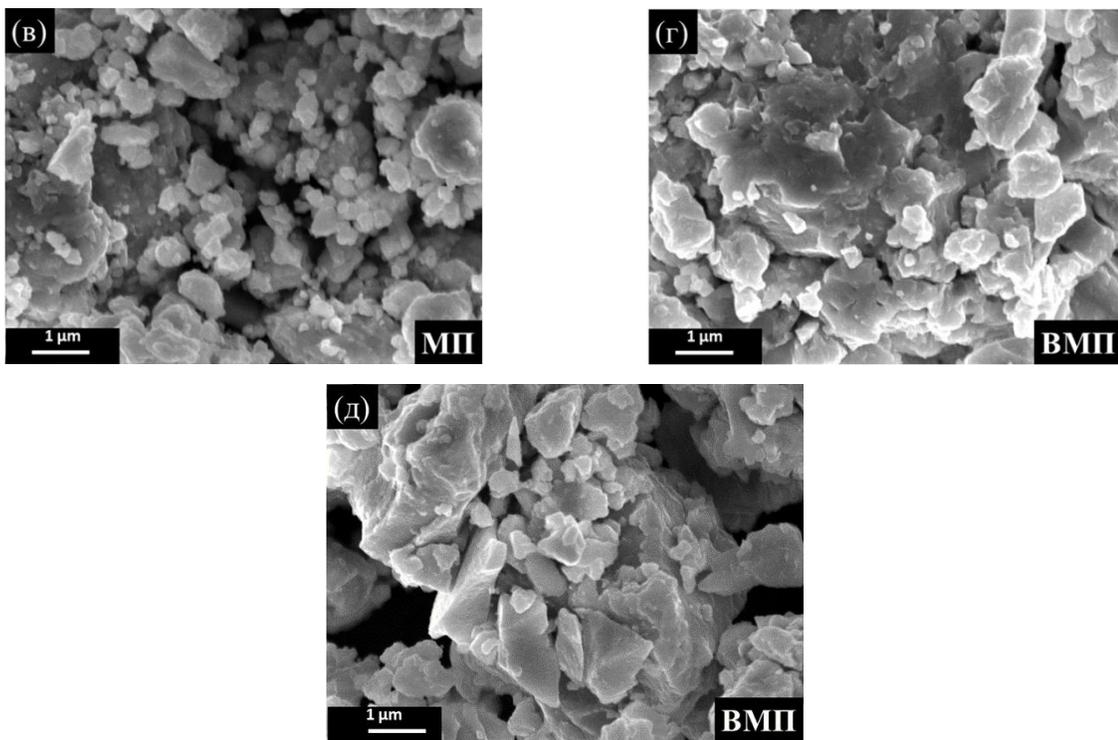
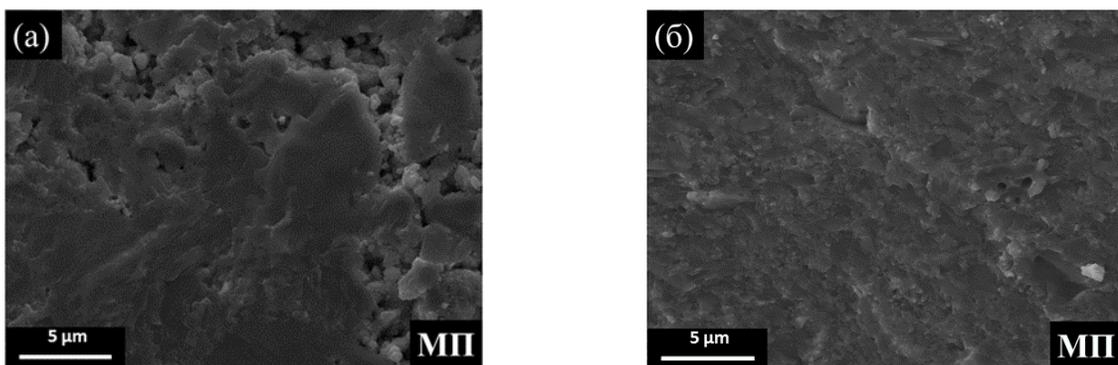


Рисунок 5.3 – СЭМ изображения порошков $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ после МП и ВМП: (а) $x = 0,0$ (МП); (б) $x = 0,15$ (МП); (в) $x = 0,4$ (МП); (г) $x = 0,15$ (ВМП); (д) $x = 0,4$ (ВМП).

СЭМ изображения спеченных образцов с различной плотностью показаны на рисунке 5.4. Исследования морфологии сколов образцов МП и ВМП показали поликристаллические образцы высокой однородности с плотностью для всех серий образцов более 91% от теоретической плотности. Следует отметить, что мелкие зерна, образовавшиеся при механическом помоле, имеют высокую степень дислокаций и пористости [92]. Образцы ВМП демонстрируют более высокую относительную плотность при более низкой пористости, чем образцы МП (см. таблицу 5.1).



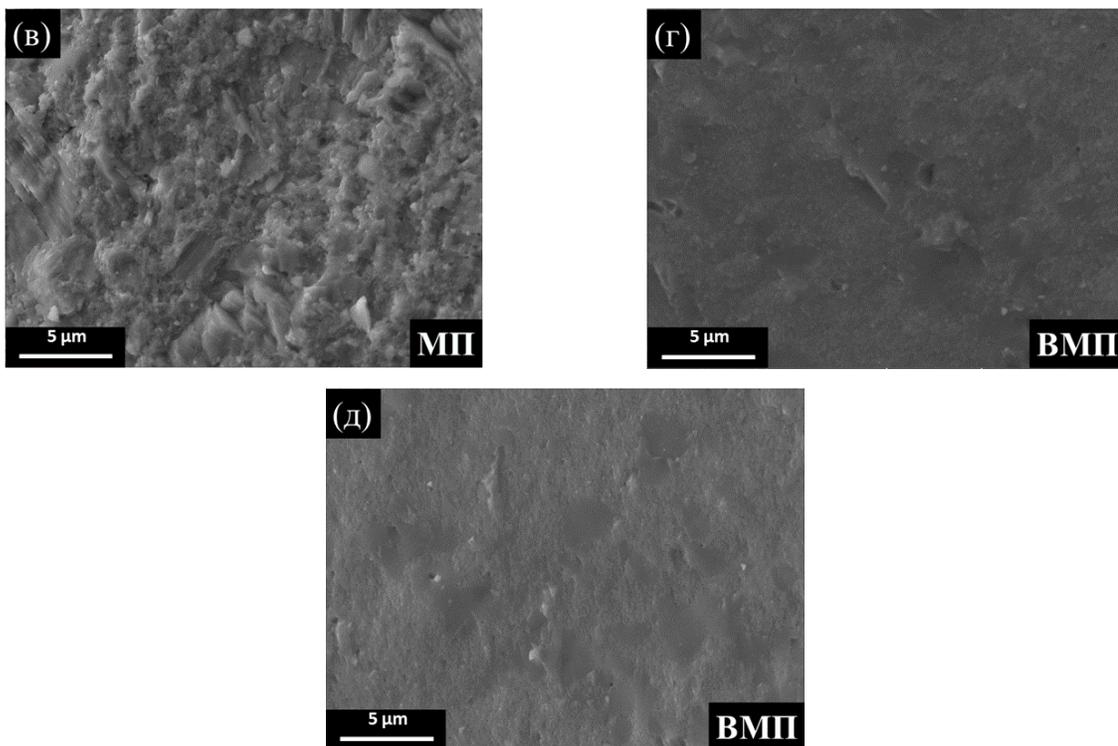
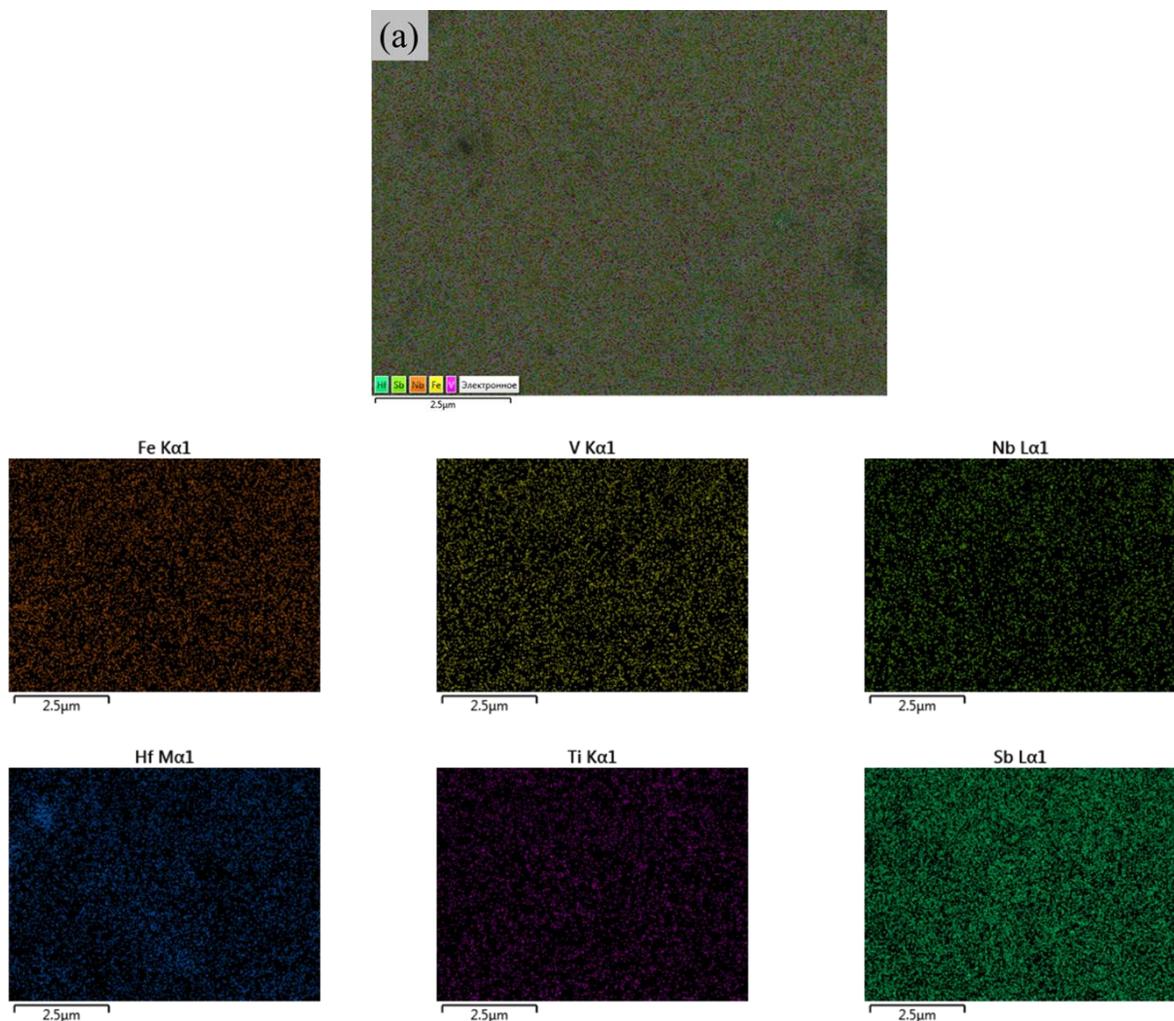


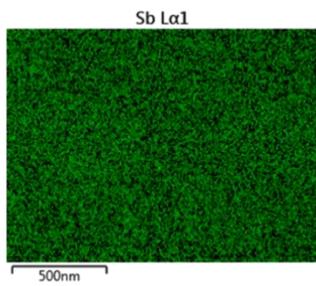
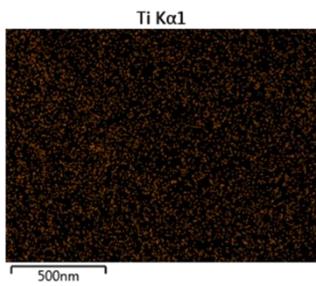
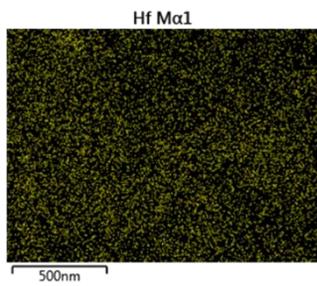
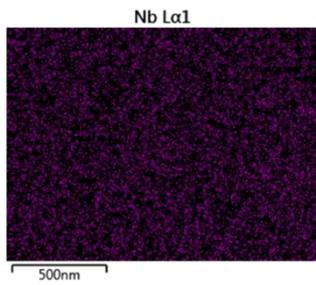
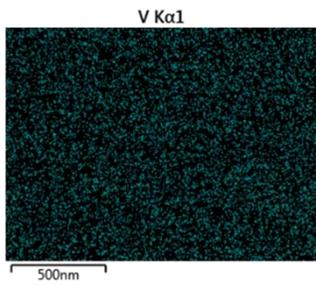
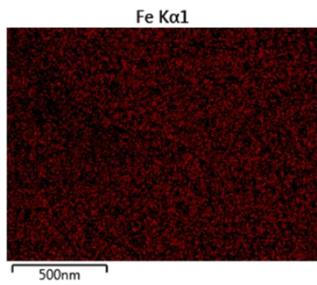
Рисунок 5.4 – СЭМ изображения сколов образцов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ после ИПС и отжига с различной относительной плотностью: (а) $x = 0,0$ (МП); (б) $x = 0,15$ (МП); (в) $x = 0,4$ (МП); (г) $x = 0,15$ (ВМП); (д) $x = 0,4$ (ВМП).

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показали, что фактические составы хорошо согласуются с номинальными составами соответствующих элементов (Fe, V, Nb, Hf, Ti и Sb), как указано в таблице 5.1. Микроструктура образцов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ ($x = 0,15; 0,4$) МП и ВМП вместе с картами распределения элементов показаны на рисунке 5.5, что подтверждает равномерное распределение элементов. Других элементов, кроме исходных: Fe, V, Nb, Hf, Ti и Sb обнаружено не было.

Таблица 5.1 Номинальный состав, фактический состав (по ЭДС), D и ρ для образцов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,15; 0,25; 0,40$).

Режим помола	Номинальный состав	Актуальный состав	D (нм)	ρ (%)
МП	$\text{FeV}_{0,64}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,20}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{0,96}\text{V}_{0,62}\text{Hf}_{0,17}\text{Ti}_{0,20}\text{Sb}_{1,05}$	14,92	91,5
	$\text{FeV}_{0,49}\text{Nb}_{0,15}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,20}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{0,99}\text{V}_{0,48}\text{Nb}_{0,16}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,19}\text{Sb}_{1,03}$	14,91	97,0
	$\text{FeV}_{0,39}\text{Nb}_{0,25}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,20}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{1,03}\text{V}_{0,36}\text{Nb}_{0,21}\text{Hf}_{0,14}\text{Ti}_{0,20}\text{Sb}_{1,06}$	14,89	98,0
	$\text{FeV}_{0,24}\text{Nb}_{0,40}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,20}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{1,01}\text{V}_{0,24}\text{Nb}_{0,38}\text{Hf}_{0,17}\text{Ti}_{0,17}\text{Sb}_{1,02}$	14,86	93,3
ВМП	$\text{FeV}_{0,49}\text{Nb}_{0,15}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,20}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{1,00}\text{V}_{0,48}\text{Nb}_{0,18}\text{Hf}_{0,15}\text{Ti}_{0,19}\text{Sb}_{1,01}$	14,89	98,1
	$\text{FeV}_{0,39}\text{Nb}_{0,25}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,20}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{1,10}\text{V}_{0,34}\text{Nb}_{0,19}\text{Hf}_{0,15}\text{Ti}_{0,19}\text{Sb}_{1,03}$	14,87	95,6
	$\text{FeV}_{0,24}\text{Nb}_{0,40}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,20}\text{Sb}$	$\text{Fe}_{1,00}\text{V}_{0,25}\text{Nb}_{0,40}\text{Hf}_{0,15}\text{Ti}_{0,20}\text{Sb}_{1,01}$	14,84	98,3





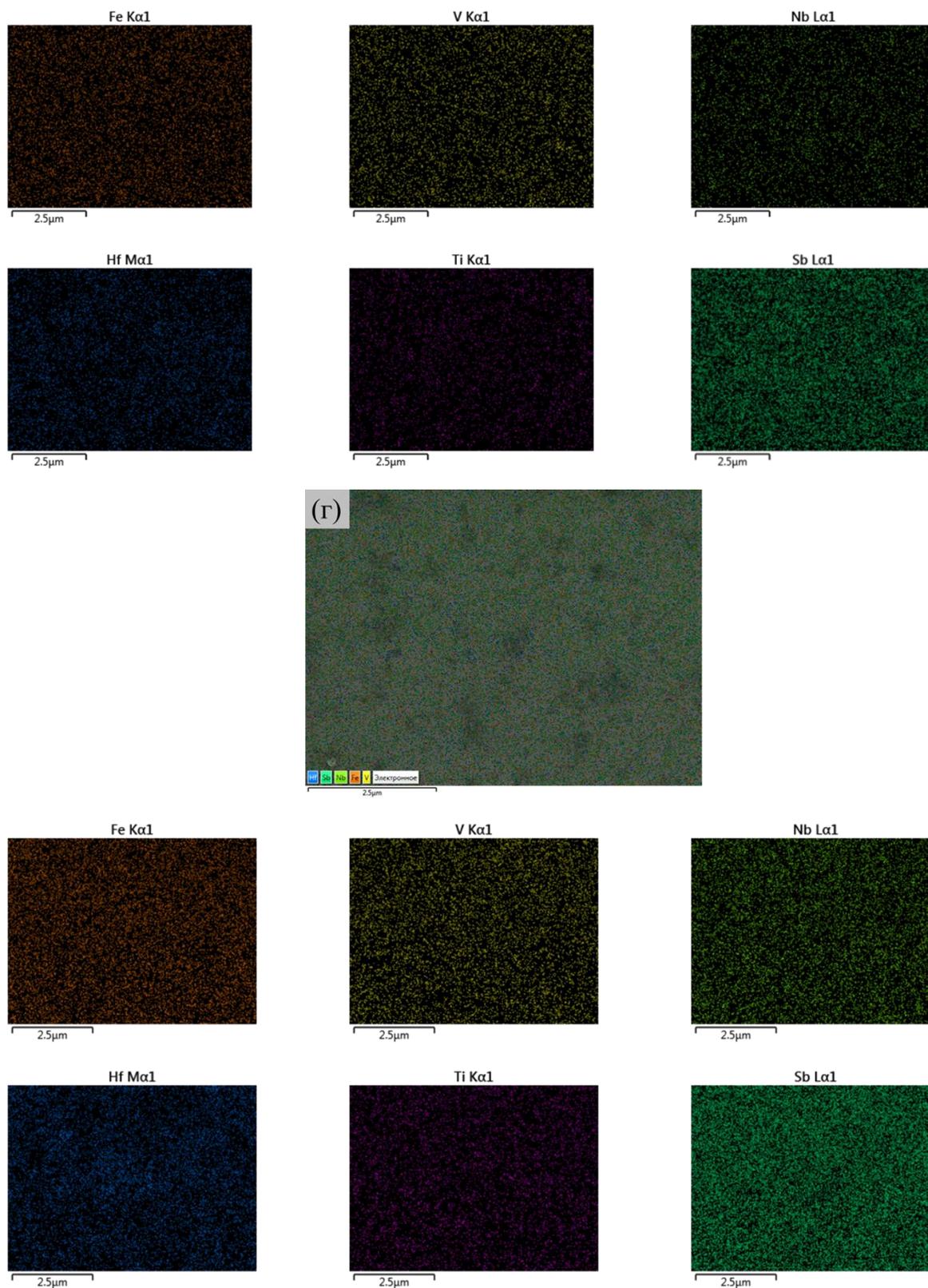


Рисунок 5.5 - СЭМ микрофотография и элементный состав по результатам ЭДС картирования с полированной поверхности для образцов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$: (а) $x = 0,15$ (МП); (б) $x = 0,4$ (МП); (в) $x = 0,15$ (ВМП); и (г) $x = 0,4$ (ВМП)

5.3.2 Транспортные и термоэлектрические свойства

Термоэлектрические свойства образцов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,15; 0,25$ и $0,40$) были изучены и представлены на рисунках 5.6 и 5.7. По-видимому, различия в свойствах образцов, полученных в режимах МП и ВМП, сильно зависят от метода синтеза образцов. Измерения электропроводности показали, что σ уменьшается, достигая минимального значения, с повышением температуры, демонстрируя металлический тип электропроводности, что представлено на рисунке 5.6(а). Концентрация носителей заряда практически не меняется в зависимости от температуры. Подвижность следует температурной зависимости $\mu \approx T^{-1}$, которая может быть объяснена рассеянием акустических фононов, преобладающих в переносе заряда. Более того, в образцах наблюдается рассеяние носителей из-за дефектов упаковки при замещении Nb на позиции V [101]. Следовательно, рассеяние акустических фононов наряду с внедрением дефектов приводит к снижению проводимости при повышении температуры. Температурная зависимость изменилась после определенной температуры (перехода), поскольку σ резко возросла при высоких температурах. Такой рост можно объяснить возбуждением собственных носителей заряда. В целом, можно сказать, что легирование Nb повысило электропроводность во всем диапазоне температур. Это изменение в основном связано с заметным увеличением концентрации носителей заряда в результате легирования Nb, что представлено на рисунке 5.6(б). Вблизи комнатной температуры нелегированный образец $\text{FeV}_{0,64}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$, полученный с помощью МП, показал наименьшее значение σ ($5,7 \pm 0,4 \cdot 10^2$) $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, в то время как значение σ в образце $x = 0,4$ (МП) показывает наибольшее значение электропроводности ($\sigma = (12 \pm 0,8) \cdot 10^2$ $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$).

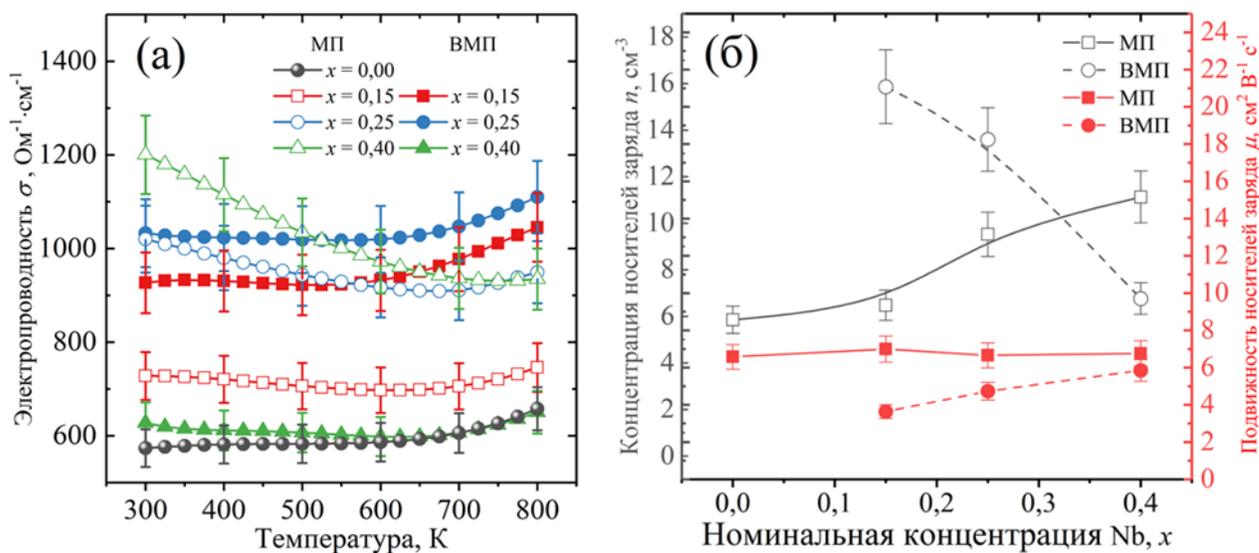


Рисунок 5.6 - (а) температурная зависимость электропроводности, (б) Холловская концентрация и подвижность носителей заряда при комнатной температуре в зависимости от номинального содержания Nb для $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$.

Рисунок 5.7(а) иллюстрирует зависимость коэффициента Зеебека от температуры. Очевидно, что исследуемые сплавы демонстрируют положительные значения Зеебека, что соответствует проводимости p -типа, которое хорошо согласуется с данными, полученными из коэффициента Холла (см. таблицу 5.2). Поскольку коэффициент Зеебека для всех образцов изменяется почти линейно с температурой, можно оценить эффективную массу, m_a^* используя хорошо известное соотношение для вырожденных полупроводников, применив формулу Мотта (уравнение 1.11). Любые заметные изменения в m_a^* при легировании предполагают, что существует некоторая эволюция зонной структуры, которую можно ожидать, а также в плотности состояний (см. Таблицу 5.2), которую можно ожидать при таком виде легирования. Максимальное значение коэффициента Зеебека было получено при $x = 0,4$ (ВМП). Значение было зарегистрировано при ~ 800 К и составило $(147 \pm 7,4)$ мкВ/К, что больше, чем ранее полученное значение для сплава полу-Гейслера $\text{FeV}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ [96]. Абсолютные значения S при ~ 800 К увеличиваются с увеличением содержания Nb для образцов МП и уменьшаются для образцов ВМП ($x \leq 0,25$) из-за наличия примесных фаз [9].

Рисунок 5.7(б) демонстрирует зависимость фактора мощности от температуры. PF демонстрирует прост с температурой, что является результатом значительного увеличения коэффициента Зеебека в дополнение к повышению электропроводности. В результате максимальный PF наблюдался для $x = 0,4$ (МП) со значением $(19,5 \pm 1,7)$ мкВт $\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ при

800 К. По сравнению с PF ($9,8 \pm 0,9$) $\mu\text{Вт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ при 800 К для $\text{FeV}_{0,64}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$, PF $\text{FeV}_{0,60}\text{Nb}_{0,4}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ (МП) увеличивается на $\sim 50\%$.

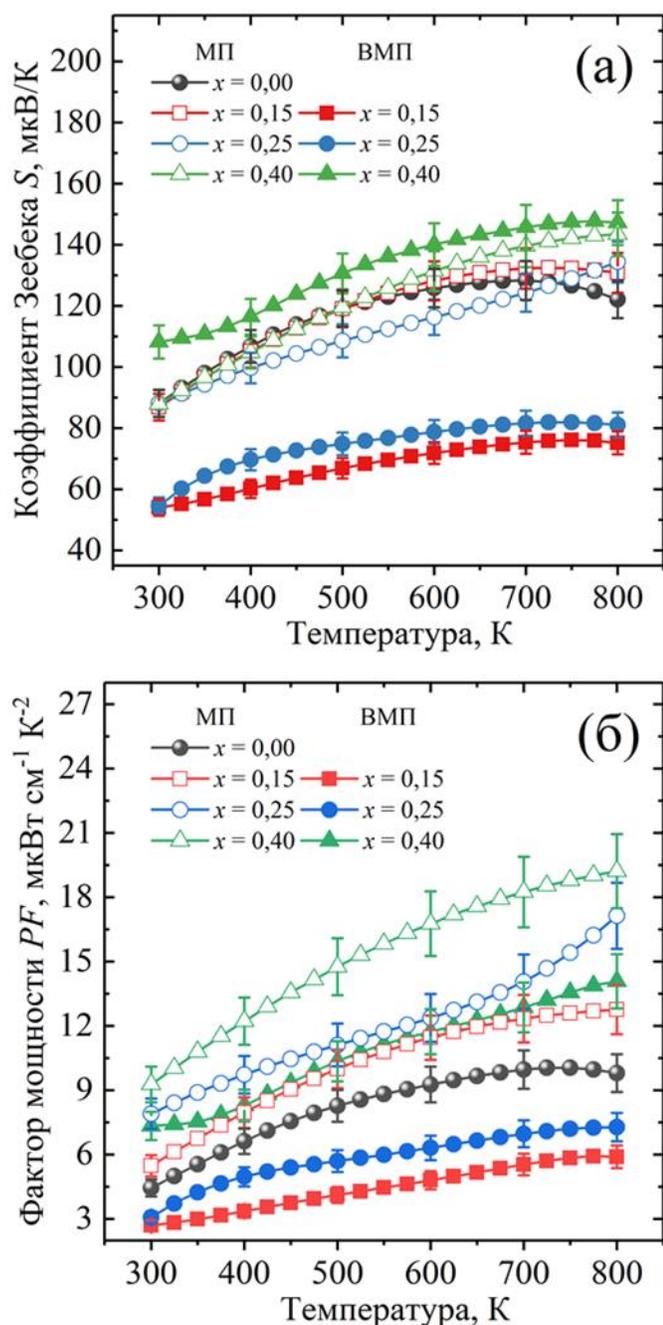


Рисунок 5.7 - Температурная зависимость термоэлектрических свойств образцов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,15; 0,25; 0,40$); (а) коэффициент Зеебека и (б) фактор мощности

Исторически сложилось, что самый простой способ охарактеризовать подвижность носителей заряда — это использовать эффект Холла, который обычно измеряется при

комнатной температуре, как описано на рисунке 5.6 (б). Благодаря наличию комбинированных измерений коэффициента Зеебека и электропроводности, легко рассчитать взвешенную подвижность, μ_w (подвижность носителей заряда, взвешенная по плотности электронных состояний в первой зоне Бриллюэна). Взвешенная подвижность может прояснить электронную структуру и механизмы рассеяния в материалах и особенно полезен для понимания и оптимизации термоэлектрических свойств соединений. Функция, используемая для расчёта взвешенной подвижности, предложена в работе [104].

$$\mu_w = \frac{3h^3\sigma}{8\pi e(2m_e k_B T)^{3/2}} \left[\frac{\exp(S_r - 2)}{1 + \exp[-5(S_r - 1)]} + \frac{3S_r/\pi^2}{1 + \exp[5(S_r - 1)]} \right] \quad (5.1)$$

где $S_r = \frac{|S|}{k_B/e}$. Взвешенная подвижность еще более важна при изучении термоэлектрических материалов, поскольку она наиболее непосредственно измеряет электронные качества, которые делают хороший термоэлектрический материал. Электронный коэффициент качества, B_E , описывает электронный вклад в термоэлектрический коэффициент качества, который определяет максимальный коэффициент термоэлектрической мощности PF_{max} и zT_{max} для материала. B_E может быть определено в соответствии с уравнением 5.2 [105]. B_E пропорционален μ_w , деленному на решеточную теплопроводность, μ_w/κ_l . Таким образом, любая стратегия улучшения материала для термоэлектрического использования, полученная путем уменьшения κ_l , также учитывает влияние μ_w .

$$B_E = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \frac{8\pi e(2m_e k_B T)^{3/2}}{3h^3} \cdot \frac{\mu_w}{\kappa_l} T \quad (5.2)$$

Полученная взвешенная подвижность и электронный фактор качества для соответствующих образцов показаны на рисунке 5.8 в зависимости от температуры. Как правило, как для серий МП, так и для ВМП, μ_w и B_E увеличиваются при легировании Nb, что можно объяснить поведением электропроводности и увеличением коэффициента мощности. Следует отметить, что увеличение μ_w и B_E при легировании более выражено для образцов МП, что можно объяснить разницей в размерах кристаллов и дефектах кристаллов, вызванных высокоэнергетическим механическим помолотом в образцах ВМП, что представлено на рисунках 5.8(а) и 5.8(б). Взвешенная подвижность для всех образцов уменьшается с температурой, поскольку электроны рассеиваются фононами, что может быть объяснено

акустическим рассеянием фононов с преобладающих в переносе заряда [104]. В то время как изменение электронного фактора качества с температурой указывает на возможное наличие необычных эффектов, таких как смещение запрещенной зоны, дополнительное рассеяние заряда и биполярная проводимость для всех образцов [105].

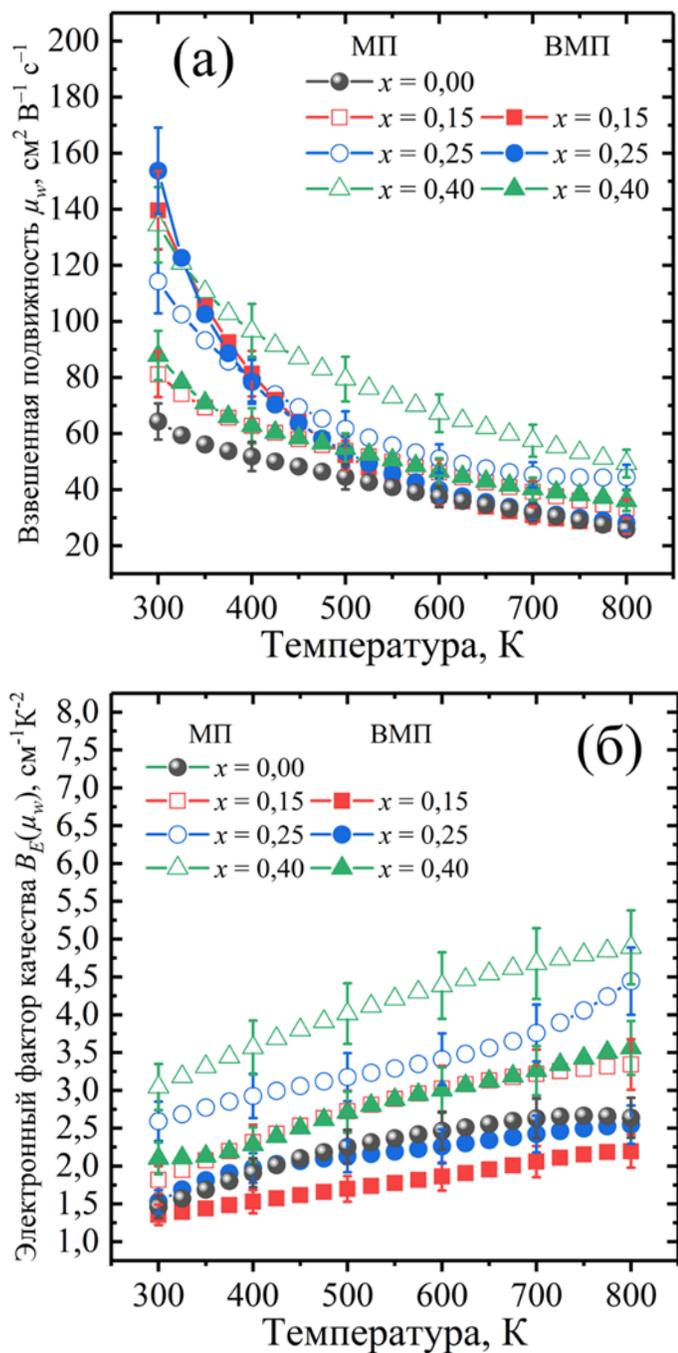


Рисунок 5.8 - Температурная зависимость термоэлектрических свойств образцов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,15; 0,25; 0,40$) (а) взвешенная подвижность и (б) электронный фактор качества

Таблица 5.2 Значения S , σ , n , μ , и m_d^* при комнатной температуре для образцов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$

Режим помола	Легирование (x)	S (мкВ·К ⁻¹)	σ (10 ² Ом ⁻¹ ·см ⁻¹)	n (10 ²⁰ см ⁻³)	μ (см ² В ⁻¹ с ⁻¹)	m_d^* (m_e)
(МП)	$x = 0,0$	88 ± 5	$5,7 \pm 0,4$	$5,5 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,7$	2,9
	$x = 0,15$	87 ± 4	$7,3 \pm 0,5$	$6,5 \pm 0,6$	$6,9 \pm 0,7$	3,2
	$x = 0,25$	88 ± 4	$10,2 \pm 0,7$	$9,5 \pm 0,9$	$6,7 \pm 0,7$	4,2
	$x = 0,40$	88 ± 4	$12 \pm 0,8$	$11,1 \pm 0,1$	$6,8 \pm 0,7$	4,7
(ВМП)	$x = 0,15$	54 ± 3	$9,3 \pm 0,6$	$15,9 \pm 1,6$	$3,6 \pm 0,4$	3,7
	$x = 0,25$	55 ± 3	$10,3 \pm 0,7$	$13,6 \pm 1,4$	$4,7 \pm 0,5$	3,4
	$x = 0,40$	108 ± 5	$6,3 \pm 0,4$	$6,8 \pm 0,6$	$5,8 \pm 0,6$	4,1

Температурные зависимости теплопроводности, решеточной и электронной теплопроводностей представлены на рисунке 5.9. Теплопроводность снижается на ~14 %, так как она снизилась с $(2,8 \pm 0,13 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})$ для образца $\text{FeV}_{0,64}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ до $(2,4 \pm 0,13 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1})$ при легировании $x = 0,25$ (ВМП) при комнатной температуре рисунок 5.9 (а). Уменьшение κ , в основном, является результатом уменьшения $\kappa_{\text{реш}}$, которое превалирует в системе, по сравнению с $\kappa_{\text{эл}}$ рисунки 5.9 (б), 5.9 (в). Большинство образцов с тройным легированием Hf-Ti-Nb имеют более низкую решеточную теплопроводность, чем у образца с двойным легированием Hf-Ti ($x = 0,0$) при комнатной температуре. Среди всех образцов образец $\text{FeV}_{0,39}\text{Nb}_{0,25}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ (ВМП) обладает наименьшим значением $\kappa_{\text{реш}}$ ($1,81 \pm 0,13 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) при комнатной температуре со понизился ~82% по сравнению с сообщенным значением для FeVSb. Кроме того, было достигнуто снижение на ~23% по сравнению с $\text{FeV}_{0,64}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ рисунок 5.9 (б). Вопрос, мотивированный колебаниями массы и поля деформации, возник в результате разницы в атомной массе и радиусе между V и Nb ($M_V = 50,94$ и $M_{Nb} = 92,91$; $R_V = 1,53 \text{ \AA}$ и $R_{Nb} = 1,64 \text{ \AA}$) в качестве эффективного способа уменьшения $\kappa_{\text{реш}}$ соединения FeVSb [62]. Более того, измельчение зерен методом МП также сопутствовала генерации рассеяния фононов [70].

В целом, качество подготовленных образцов зависит главным образом от пористости. При наличии пористости получается меньшее κ , что происходит главным образом из-за рассеяния, происходящего в местах пор [106][107]. Зависимость теплопроводности от пористости $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ исследуется с использованием уравнения Максвелла-Юкена [108].

$$\kappa_{eff} = \kappa \frac{1-p}{1-\beta p} \quad (5.3)$$

где p - пористость в материале (от 0 до 1);

β - поправочный коэффициент (имеющий значение 2) в предположении, что форма пор близка к сферической;

κ_{eff} - скорректированное значение теплопроводности.

Зависимость теплопроводности от пористости (κ_{eff}) при 300 К была рассчитана для всех образцов и приведена в таблице 5.3. Можно отметить, что теплопроводность зависит в основном от пористости. Кроме того, экспериментально полученные значения (κ) хорошо согласуются с расчетными значениями (κ_{eff}), как представлено в таблице 5.3.

Таблица 5.3 Измеренная теплопроводность κ , скорректированные значения теплопроводности κ_{eff} , и пористости p образцов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ при комнатной температуре.

Режим помола	Легирование (x)	κ ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)	κ_{eff} ($\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$)	p
(МП)	$x = 0,0$	$2,7 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,1$	0,085
	$x = 0,15$	$2,7 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	0,030
	$x = 0,25$	$3,1 \pm 0,2$	$3 \pm 0,1$	0,020
	$x = 0,40$	$2,5 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	0,067
(ВМП)	$x = 0,15$	$2,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	0,019
	$x = 0,25$	$2,5 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,1$	0,044
	$x = 0,40$	$2,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	0,017

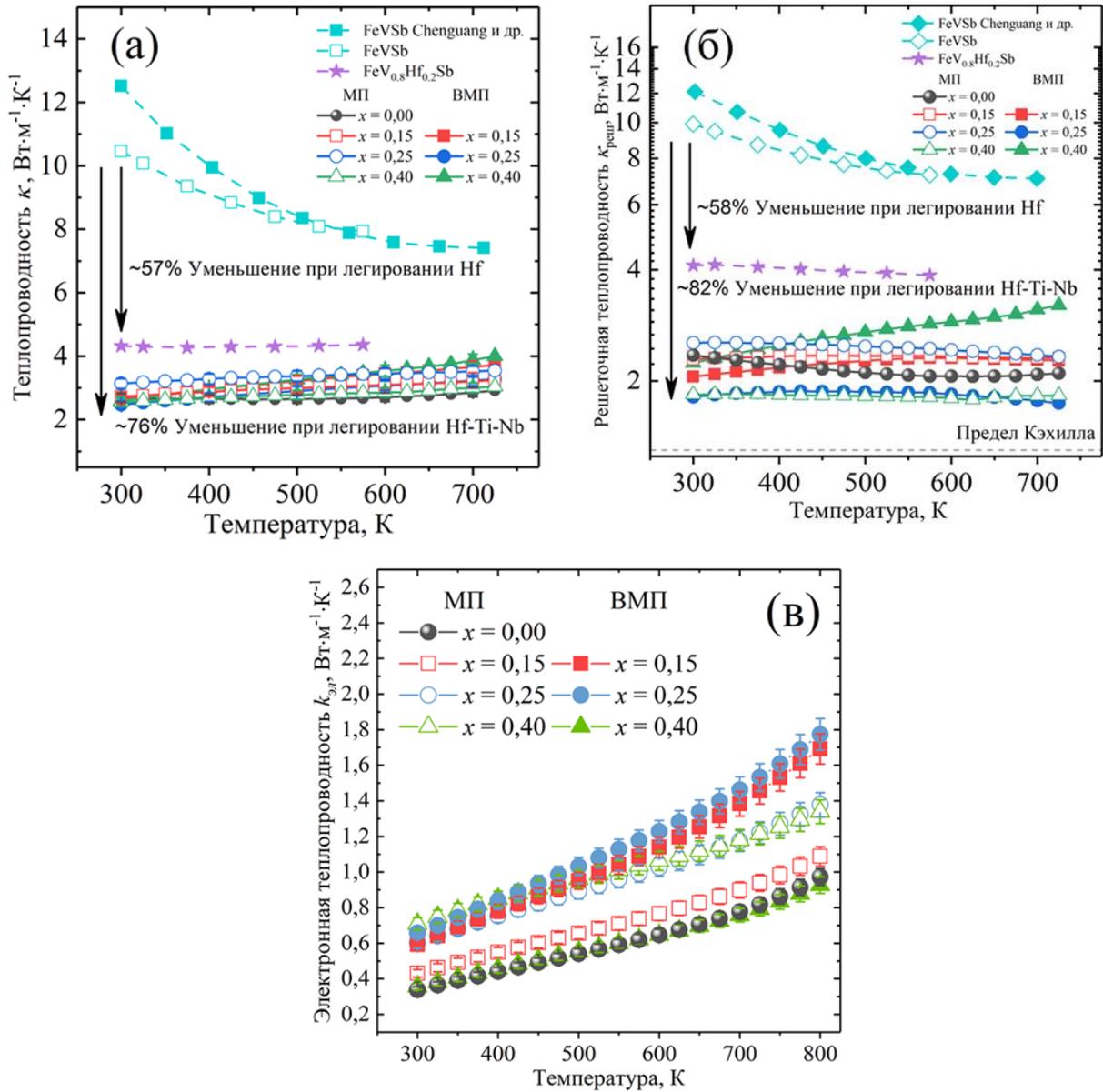


Рисунок 5.9 Температурная зависимость (а) теплопроводности, (б) решеточной, (в) электронной теплопроводности для образцов $\text{FeV}_{0.64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0.16}\text{Ti}_{0.2}\text{Sb}$. Экспериментальные данные для соединений FeVSb и $\text{FeV}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{Sb}$ из главы 3 и из работы [101] представлены для сравнения

Температурная зависимость термоэлектрического коэффициента полезного действия образцов $\text{FeV}_{0.64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0.16}\text{Ti}_{0.2}\text{Sb}$ проиллюстрирована на рисунке 5.10. Хорошо видно, что значения zT всех образцов значительно увеличиваются с повышением температуры. Максимальное значение $zT \sim (0,44 \pm 0,07)$ было получено при 725 К для $x = 0,4$ (МП). По сравнению с $zT \sim (0,25 \pm 0,04)$ при 725 К для соединения $\text{FeV}_{0.64}\text{Hf}_{0.16}\text{Ti}_{0.2}\text{Sb}$, значение zT для

соединения МП $\text{FeV}_{0,60}\text{Nb}_{0,4}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ улучшено на $\sim 43\%$. Это улучшение объясняется соответствующим увеличением коэффициента мощности, помимо снижения теплопроводности материала.

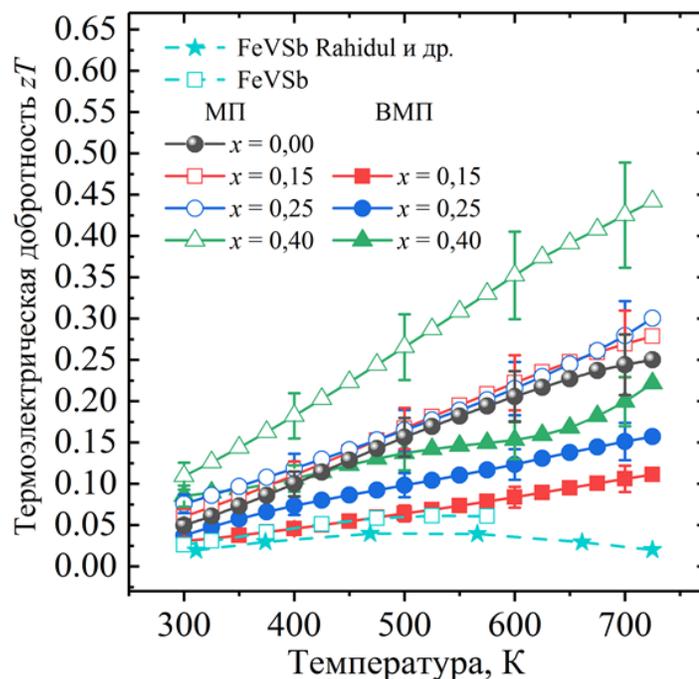


Рисунок 5.10 Температурная зависимость термоэлектрической добротности zT , для образцов $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$. Для сравнения приведены экспериментальные данные для соединения FeVSb из главы 3 и работы [96]

Выводы по главе 5

Термоэлектрические свойства системы $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ ($x = 0,0; 0,15; 0,25; 0,40$) были изучены в диапазоне температур 300–800 К. Было установлено, что замещение V на Nb является эффективным способом снижения $\kappa_{\text{реш}}$. Наряду с легированием Nb использовались два различных режима механического помола: МП и ВМП с последующим методом горячего прессования. Такая методика синтеза значительно увеличила удельную поверхность зерен, что привело к улучшению электрических и тепловых свойств из-за образования большого количества дефектов в материале при механическом измельчении.

Как правило, легирование Nb привело к повышению электропроводности соответствующих образцов во всем диапазоне температур. Это улучшение в основном связано с заметным увеличением концентрации носителей заряда при легировании Nb, что привело к увеличению коэффициента мощности материала на $\sim 50\%$. Максимальный коэффициент

мощности $(19,5 \pm 1,7)$ мкВт·см⁻¹·К⁻² был достигнут при 800 К для сплава полу-Гейслера с МП FeV_{0,6}Nb_{0,4}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb.

Значительное снижение решеточной составляющей теплопроводности было достигнуто за счет легирования Nb. Образец ВМП FeV_{0,39}Nb_{0,25}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb обладал самой низкой решеточной теплопроводностью со значением $(1,81 \pm 0,13)$ Вт·м⁻¹·К⁻¹, что при комнатной температуре на ~82% меньше, чем решеточная составляющая теплопроводности для FeVSb. Максимальное значение $zT \sim (0,44 \pm 0,07)$ было получено при 725 К для соединения МП FeV_{0,60}Nb_{0,4}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb. По сравнению с $zT \sim (0,25 \pm 0,04)$ при 725 К для соединения FeV_{0,64}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb, значение zT для соединения МП FeV_{0,60}Nb_{0,4}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb повысилось на ~43%. Это улучшение объясняется соответствующим увеличением коэффициента мощности, помимо снижения теплопроводности материала.

ВЫВОДЫ

В данной диссертации сплавы полу-Гейслера на основе FeVSb были успешно синтезированы и охарактеризованы. Были изучены температурные зависимости термоэлектрических свойств. На основании результатов этой работы можно сделать следующие основные выводы.

1. Сплавы полу-Гейслеры на основе FeVSb были успешно синтезированы методом дуговой плавки, с последующей индукционной плавкой и последующим МЛ, консолидацией методом ИПС и процессом отжига.

2. Для изучения кристаллической структуры и однородности образцов использовались методы РФА, СЭМ и ЭДС. Все основные дифракционные пики соответствуют фазе полу-Гейслера FeVSb, обладающей кристаллической структурой типа MgAgAg (пространственная группа $F\bar{4}3m$). Исследования микроструктуры показали образование гомогенных поликристаллических объемных образцов с высокой относительной плотностью для всех композиций.

3. Измерения термоэлектрических свойств продемонстрировали, что коэффициент Зеебека нелегированного соединения FeVSb имеет отрицательный знак, подтверждающий проводимость n -типа в материале. Однако знак изменяется на положительный с введением Hf в решетку FeVSb, что связано с тем, что внешний электронный уровень Hf содержит на один электрон меньше по сравнению с элементом матрицы - V. Максимальный коэффициент Зеебека был получен для соединения номинального состава FeV_{0,9}Hf_{0,1}Sb и составил $(144,0 \pm 7,2)$ мкВ/К при 500 К.

4. Для увеличения степени рассеяния фононов было проведено легирование тяжелыми элементами, такими как Hf, Ti и Nb. Например, в системе FeV_{1-x}Hf_xSb было достигнуто резкое снижение решеточной составляющей теплопроводности на ~58 % при комнатной температуре по сравнению с нелегированным образцов. Следовательно, теплопроводность материала была снижена из-за увеличения рассеяния фононов на точечных дефектах, вызванных введением Hf в систему FeVSb. Данный эффект привел к максимальному значению $zT \sim (0,08 \pm 0,01)$, которое было достигнуто для соединения номинального состава FeV_{0,9}Hf_{0,1}Sb при 573 К.

5. Дальнейшее снижение решеточной теплопроводности FeVSb на ~80 % при комнатной температуре было достигнуто за счет увеличения рассеяния фононов на точечных дефектах, которое в основном связано с более существенными различием массы, вызванными двойным легированием Hf-Ti на позиции V. Минимальное значение решеточной теплопроводности $\kappa_{\text{реш}}$

составило $(1,3 \pm 0,2)$ Вт/(м·К) было получено для соединения $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,4}\text{Ti}_{0,6}\text{Sb}$ при 873 К. Электропроводность была увеличена на 60 – 80 % за счет легирования Ti в системе $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ во всем диапазоне температур. Максимальное значение термоэлектрической добротности $zT \sim (0,27 \pm 0,03)$ при 873 К было достигнуто для образца номинального состава $\text{Fe}(\text{V}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})_{0,8}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$.

6. Тройное легирование Hf-Ti-Nb на позиции V в системе $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ продемонстрировало большой вклад в снижение решеточной теплопроводности из-за дальнейшего увеличения различия масс и возникновения искажений кристаллической структуры. Сплав $\text{FeV}_{0,39}\text{Nb}_{0,25}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$ показал самую низкую решеточную теплопроводность со значением $(1,8 \pm 0,1)$ Вт/(м·К) при комнатной температуре, что на ~ 82 % ниже по сравнению с FeVSb. Кроме того, электропроводность была улучшена за счет легирования Nb, что привело к заметному увеличению фактора мощности материала. В результате максимальное значение фактора мощности составило $(19,5 \pm 1,7)$ мкВт/(см·К²) при 800 К и максимальное значение термоэлектрической добротности $zT \sim (0,44 \pm 0,07)$ было получено при 725 К для соединения номинального состава $\text{FeV}_{0,60}\text{Nb}_{0,4}\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$. Это улучшение объясняется соответствующим увеличением фактора мощности, наряду со значительным снижением теплопроводности материала.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] B.L. Blaney, Industrial waste heat recovery and the potential for emissions reduction, US Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, 1984.
- [2] I. Johnson, W.T. Choate, A. Davidson, Waste heat recovery. Technology and opportunities in US industry, BCS, Inc., Laurel, MD (United States), 2008.
- [3] V. V Viswanathan, R.W. Davies, J.D. Holbery, Opportunity analysis for recovering energy from industrial waste heat and emissions, Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States), 2006.
- [4] C. Forman, I.K. Muritala, R. Pardemann, B. Meyer, Estimating the global waste heat potential, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 57 (2016) 1568–1579.
- [5] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Structure change, layer sliding, and metallization in high-pressure MoS₂, *Nat. Mater.* 7 (2008) 105–114.
- [6] A.F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling; Infosearch: London, 1957, Google Sch. There Is No Corresp. Rec. This Ref. (n.d.) 3–8.
- [7] S. Chen, Z. Ren, Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications, *Mater. Today.* 16 (2013) 387–395.
- [8] W. Xie, A. Weidenkaff, X. Tang, Q. Zhang, J. Poon, T.M. Tritt, Recent advances in nanostructured thermoelectric half-Heusler compounds, *Nanomaterials.* 2 (2012) 379–412.
- [9] M. Zou, J.-F. Li, T. Kita, Thermoelectric properties of fine-grained FeVSb half-Heusler alloys tuned to p-type by substituting vanadium with titanium, *J. Solid State Chem.* 198 (2013) 125–130.
- [10] D.P. Young, P. Khalifah, R.J. Cava, A.P. Ramirez, Thermoelectric properties of pure and doped FeMSb (M= V, Nb), *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 317–321.
- [11] M. Zou, J.-F. Li, P. Guo, T. Kita, Synthesis and thermoelectric properties of fine-grained FeVSb system half-Heusler compound polycrystals with high phase purity, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 43 (2010) 415403.
- [12] C. Fu, H. Xie, Y. Liu, T.J. Zhu, J. Xie, X.B. Zhao, Thermoelectric properties of FeVSb half-Heusler compounds by levitation melting and spark plasma sintering, *Intermetallics.* 32 (2013) 39–43.
- [13] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, L. Chen, X. Zhao, T. Zhu, Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8144. <https://doi.org/10.1038/ncomms9144>.

- [14] L.E. Bell, Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems, *Science* (80-.). 321 (2008) 1457–1461.
- [15] T.J. Seebeck, Magnetische Polarisation der Metalle und Erzedurch Temperatur-Differenz. *Abhand, Deut. Akad. Wiss. Berlin.* 265 (1822) 20.
- [16] J.C.A. Peltier, Nouvelles expériences sur la calorité des courans électriques, 1834.
- [17] W. Thomson, *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh*, (1851).
- [18] D.A. Greenwood, The Boltzmann equation in the theory of electrical conduction in metals, *Proc. Phys. Soc.* 71 (1958) 585.
- [19] H.J. Goldsmid, J.W. Sharp, Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from Seebeck measurements, *J. Electron. Mater.* 28 (1999) 869–872.
- [20] M. Cutler, N.F. Mott, Observation of Anderson localization in an electron gas, *Phys. Rev.* 181 (1969) 1336.
- [21] M. Cutler, J.F. Leavy, R.L. Fitzpatrick, Electronic transport in semimetallic cerium sulfide, *Phys. Rev.* 133 (1964) A1143.
- [22] V. Dusastre, *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, World Scientific, 2010.
- [23] R. Franz, G. Wiedemann, Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle, *Ann. Phys.* 165 (1853) 497–531.
- [24] H.-S. Kim, Z.M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G.J. Snyder, Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement, *APL Mater.* 3 (2015) 41506.
- [25] R.J.B. Balaguru, B.G. Jeyaprakash, Lattice vibrations, phonons, specific heat capacity, thermal conductivity, *NPTEL–Electrical Electron. Eng. Nanodevices.* (2019).
- [26] A. Matthiessen, X. On the electric conducting power of alloys, *Philos. Trans. R. Soc. London.* (1860) 161–176.
- [27] D.M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC press, 2018.
- [28] W. Liu, Q. Zhang, Y. Lan, S. Chen, X. Yan, Q. Zhang, H. Wang, D. Wang, G. Chen, Z. Ren, Thermoelectric property studies on Cu-doped n-type $\text{Cu}_x\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ nanocomposites, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 577–587.
- [29] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys, *Science* (80-.). 320 (2008) 634–638.
- [30] A.D. LaLonde, Y. Pei, G.J. Snyder, Reevaluation of $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$ as high performance n-type thermoelectric material, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 2090–2096.

<https://doi.org/10.1039/C1EE01314A>.

- [31] Q. Zhang, F. Cao, W. Liu, K. Lukas, B. Yu, S. Chen, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, Z. Ren, Heavy Doping and Band Engineering by Potassium to Improve the Thermoelectric Figure of Merit in p-Type PbTe, PbSe, and PbTe_{1-y}Se_y, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 10031–10038. <https://doi.org/10.1021/ja301245b>.
- [32] W. Li, J. Wang, Y. Xie, J.L. Gray, J.J. Heremans, H.B. Kang, B. Poudel, S.T. Huxtable, S. Priya, Enhanced thermoelectric performance of Yb-single-filled skutterudite by ultralow thermal conductivity, *Chem. Mater.* 31 (2019) 862–872.
- [33] X. Shi, J. Yang, J.R. Salvador, M. Chi, J.Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. Yang, W. Zhang, L. Chen, Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 7837–7846.
- [34] Y. Liu, H. Xie, C. Fu, G.J. Snyder, X. Zhao, T. Zhu, Demonstration of a phonon-glass electron-crystal strategy in (Hf, Zr) NiSn half-Heusler thermoelectric materials by alloying, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 22716–22722.
- [35] B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang, K. Lukas, H. Wang, D. Wang, C. Opeil, M. Dresselhaus, G. Chen, Z. Ren, Enhancement of thermoelectric properties by modulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites, *Nano Lett.* 12 (2012) 2077–2082.
- [36] M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. Lan, X. Wang, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen, Power factor enhancement by modulation doping in bulk nanocomposites, *Nano Lett.* 11 (2011) 2225–2230.
- [37] J.-P. Fleurial, Thermoelectric power generation materials: Technology and application opportunities, *Jom.* 61 (2009) 79–85.
- [38] F. Heusler, Über Manganbronze und über die Synthese magnetisierbarer Legierungen aus unmagnetischen Metallen, *Angew. Chemie.* 17 (1904) 260–264.
- [39] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds, *Prog. Solid State Chem.* 39 (2011) 1–50.
- [40] D. Jung, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, Study of the 18-electron band gap and ferromagnetism in semi-Heusler compounds by non-spin-polarized electronic band structure calculations, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 527 (2000) 113–119.
- [41] Q. Shen, L. Chen, T. Goto, T. Hirai, J. Yang, G.P. Meisner, C. Uher, Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 4165–4167.
- [42] S.R. Culp, S.J. Poon, N. Hickman, T.M. Tritt, J. Blumm, Effect of substitutions on the

- thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at 800 C, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 42106.
- [43] S.R. Culp, J.W. Simonson, S.J. Poon, V. Ponnambalam, J. Edwards, T.M. Tritt, (Zr, Hf) Co (Sb, Sn) half-Heusler phases as high-temperature ($> 700^{\circ}$ C) p-type thermoelectric materials, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 22105.
- [44] N.J. Takas, P. Sahoo, D. Misra, H. Zhao, N.L. Henderson, K. Stokes, P.F.P. Poudeu, Effects of Ir substitution and processing conditions on thermoelectric performance of p-type $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Ir}_x\text{Sb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}$ half-Heusler alloys, *J. Electron. Mater.* 40 (2011) 662–669.
- [45] P. Maji, N.J. Takas, D.K. Misra, H. Gabrisch, K. Stokes, P.F.P. Poudeu, Effects of Rh on the thermoelectric performance of the p-type $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Rh}_x\text{Sb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}$ half-Heusler alloys, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1120–1126.
- [46] Y. Xia, S. Bhattacharya, V. Ponnambalam, A.L. Pope, S.J. Poon, T.M. Tritt, Thermoelectric properties of semimetallic (Zr, Hf) CoSb half-Heusler phases, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 1952–1955.
- [47] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, X. Zhao, High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500588.
- [48] H. Zhu, J. Mao, Y. Li, J. Sun, Y. Wang, Q. Zhu, G. Li, Q. Song, J. Zhou, Y. Fu, Discovery of TaFeSb-based half-Heuslers with high thermoelectric performance, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–8.
- [49] S. Chen, K.C. Lukas, W. Liu, C.P. Opeil, G. Chen, Z. Ren, Effect of Hf Concentration on Thermoelectric Properties of Nanostructured N-Type Half-Heusler Materials $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1210–1214.
- [50] L. Chen, S. Gao, X. Zeng, A. Mehdizadeh Dehkordi, T.M. Tritt, S.J. Poon, Uncovering high thermoelectric figure of merit in (Hf, Zr) NiSn half-Heusler alloys, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015) 41902.
- [51] K.S. Kim, Y. Kim, H. Mun, J. Kim, J. Park, A.Y. Borisevich, K.H. Lee, S.W. Kim, Direct Observation of Inherent Atomic-Scale Defect Disorders responsible for High-performance $\text{Ti}_{1-x}\text{Hf}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$ Half-Heusler thermoelectric alloys, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1702091.
- [52] Y. Liu, C. Fu, K. Xia, J. Yu, X. Zhao, H. Pan, C. Felser, T. Zhu, Lanthanide contraction as a design factor for high-performance half-Heusler thermoelectric materials, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1800881.
- [53] X. Yan, G. Joshi, W. Liu, Y. Lan, H. Wang, S. Lee, J.W. Simonson, S.J. Poon, T.M. Tritt, G. Chen, Enhanced thermoelectric figure of merit of p-type half-Heuslers, *Nano Lett.* 11 (2011)

556–560.

- [54] G. Joshi, R. He, M. Engber, G. Samsonidze, T. Pantha, E. Dahal, K. Dahal, J. Yang, Y. Lan, B. Kozinsky, NbFeSb-based p-type half-Heuslers for power generation applications, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 4070–4076.
- [55] E. Rausch, B. Balke, J.M. Stahlhofen, S. Ouardi, U. Burkhardt, C. Felser, Fine tuning of thermoelectric performance in phase-separated half-Heusler compounds, *J. Mater. Chem. C* 3 (2015) 10409–10414.
- [56] H. Zhu, R. He, J. Mao, Q. Zhu, C. Li, J. Sun, W. Ren, Y. Wang, Z. Liu, Z. Tang, Discovery of ZrCoBi based half Heuslers with high thermoelectric conversion efficiency, *Nat. Commun.* 9 (2018) 1–9.
- [57] G.E. Bacon, J.S. Plant, Chemical ordering in Heusler alloys with the general formula A_2BC or ABC , *J. Phys. F Met. Phys.* 1 (1971) 524.
- [58] S. Bhattacharya, A.L. Pope, R.T. Littleton IV, T.M. Tritt, V. Ponnambalam, Y. Xia, S.J. Poon, Effect of Sb doping on the thermoelectric properties of Ti-based half-Heusler compounds, $TiNiSn_{1-x}Sb_x$, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2476–2478.
- [59] S. Sakurada, N. Shutoh, Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 82105.
- [60] Y. Kimura, H. Ueno, Y. Mishima, Thermoelectric Properties of Directionally Solidified Half-Heusler ($M_{0.5}a, M_{0.5}b$) NiSn ($M_a, M_b = Hf, Zr, Ti$) Alloys, *J. Electron. Mater.* 38 (2009) 934–939.
- [61] X. Yan, W. Liu, H. Wang, S. Chen, J. Shiomi, K. Esfarjani, H. Wang, D. Wang, G. Chen, Z. Ren, Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass and size in p-type half-Heuslers $Hf_{1-x}Ti_xCoSb_{0.8}Sn_{0.2}$, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 7543–7548.
- [62] J. Shen, C. Fu, Y. Liu, X. Zhao, T. Zhu, Enhancing thermoelectric performance of FeNbSb half-Heusler compound by Hf-Ti dual-doping, *Energy Storage Mater.* 10 (2018) 69–74.
- [63] C. Fu, H. Xie, T.J. Zhu, J. Xie, X.B. Zhao, Enhanced phonon scattering by mass and strain field fluctuations in Nb substituted FeVSb half-Heusler thermoelectric materials, *J. Appl. Phys.* 112 (2012) 124915.
- [64] C. Yu, T.-J. Zhu, R.-Z. Shi, Y. Zhang, X.-B. Zhao, J. He, High-performance half-Heusler thermoelectric materials $Hf_{1-x}Zr_xNiSn_{1-y}Sb_y$ prepared by levitation melting and spark plasma sintering, *Acta Mater.* 57 (2009) 2757–2764.
- [65] S. Picozzi, A. Continenza, A.J. Freeman, Role of structural defects on the half-metallic character of Co_2MnGe and Co_2MnSi Heusler alloys, *Phys. Rev. B.* 69 (2004) 94423.

- [66] R.A. Downie, R.I. Smith, D.A. MacLaren, J.-W.G. Bos, Metal distributions, efficient n-type doping, and evidence for in-gap states in TiNiM_ySn ($M = \text{Co, Ni, Cu}$) half-Heusler nanocomposites, *Chem. Mater.* 27 (2015) 2449–2459.
- [67] J.E. Douglas, P.A. Chater, C.M. Brown, T.M. Pollock, R. Seshadri, Nanoscale structural heterogeneity in Ni-rich half-Heusler TiNiSn , *J. Appl. Phys.* 116 (2014) 163514.
- [68] H. Hazama, M. Matsubara, R. Asahi, T. Takeuchi, Improvement of thermoelectric properties for half-Heusler TiNiSn by interstitial Ni defects, *J. Appl. Phys.* 110 (2011) 63710.
- [69] X. Yan, G. Joshi, W. Liu, Yucheng Lan, Hui Wang, Sangyeop Lee, JW Simonson, SJ Poon, TM Tritt, Gang Chen, and ZF Ren. Enhanced Thermoelectric Figure of Merit of p-Type Half-Heuslers, *Nano Lett.* 11 (2011) 556–560.
- [70] G. Joshi, X. Yan, H. Wang, W. Liu, G. Chen, Z. Ren, Enhancement in thermoelectric figure-of-merit of an N-type half-Heusler compound by the nanocomposite approach, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 643–647.
- [71] V. V Romaka, L. Romaka, Y. Stadnyk, V. Gvozdetskii, R. Gladyshevskii, N. Skryabina, N. Melnychenko, V. Hlukhyi, T. Fässler, Interaction of Vanadium with Iron and Antimony at 870 and 1070 K, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2012 (2012) 2588–2595.
- [72] R. Asahi, T. Morikawa, H. Hazama, M. Matsubara, Materials design and development of functional materials for industry, *J. Phys. Condens. Matter.* 20 (2008) 64227.
- [73] M. Omori, Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS), *Mater. Sci. Eng. A.* 287 (2000) 183–188.
- [74] L. Gao, H. Miyamoto, Spark plasma sintering technology, *J. Inorg. Mater.* 12 (1997) 129–133.
- [75] R. Guinebrière, X-ray diffraction by polycrystalline materials, John Wiley & Sons, 2013.
- [76] Y. Niwa, Y. Todaka, T. Masuda, T. KAWAI, M. UMEMOTO, Elements of x-ray diffraction Elements of x-ray diffraction 512, 1978, *Mater. Trans.* 50 (2009) 1725–1729.
- [77] J. Cape, G.W. Lehman, Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1909–1913.
- [78] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Vegard's law, *Phys. Rev. A.* 43 (1991) 3161.
- [79] A.L. Patterson, The Scherrer formula for X-ray particle size determination, *Phys. Rev.* 56 (1939) 978.
- [80] M. Allahkarami, L.S. Faraji, G. Kavei, Y. Zare, Composition and thermoelectric power factor variation of $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.96}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04}$ crystal in growth direction, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 145–148.
- [81] D.A. Potter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif, Phase transformations in metals and alloys, Cap. 4

- (1992).
- [82] R. Stern, B. Dongre, G.K.H. Madsen, Extrinsic doping of the half-Heusler compounds, *Nanotechnology*. 27 (2016) 334002.
- [83] L. Jodin, J. Tobola, P. Pecheur, H. Scherrer, S. Kaprzyk, Effect of substitutions and defects in half-Heusler FeVSb studied by electron transport measurements and KKR-CPA electronic structure calculations, *Phys. Rev. B*. 70 (2004) 184207.
- [84] R. Hasan, S.-C. Ur, Synthesis of tin-doped FeVSb half-Heusler system by mechanical alloying and evaluation of thermoelectric performance, *Trans. Electr. Electron. Mater.* 19 (2018) 106–111.
- [85] B. Cordero, V. Gómez, A.E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, Covalent radii revisited, *Dalt. Trans.* (2008) 2832–2838.
- [86] G.A. Slack, Effect of isotopes on low-temperature thermal conductivity, *Phys. Rev.* 105 (1957) 829.
- [87] B. Abeles, Lattice thermal conductivity of disordered semiconductor alloys at high temperatures, *Phys. Rev.* 131 (1963) 1906.
- [88] B. Kong, B. Zhu, Y. Cheng, L. Zhang, Q.-X. Zeng, X.-W. Sun, Structural, mechanical, thermodynamics properties and phase transition of FeVSb, *Phys. B Condens. Matter*. 406 (2011) 3003–3010. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.04.067](https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.04.067).
- [89] D.S. Sanditov, V.N. Belomestnykh, Relation between the parameters of the elasticity theory and averaged bulk modulus of solids, *Tech. Phys.* 56 (2011) 1619–1623.
- [90] W. Yao, D. Yang, Y. Yan, K. Peng, H. Zhan, A. Liu, X. Lu, G. Wang, X. Zhou, Synergistic Strategy to Enhance the Thermoelectric Properties of $\text{CoSbS}_{1-x}\text{Se}_x$ Compounds via Solid Solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 10595–10601.
- [91] G. Joshi, T. Dahal, S. Chen, H. Wang, J. Shiomi, G. Chen, Z. Ren, Enhancement of thermoelectric figure-of-merit at low temperatures by titanium substitution for hafnium in n-type half-Heuslers $\text{Hf}_{0.75-x}\text{Ti}_x\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$, *Nano Energy*. 2 (2013) 82–87.
- [92] D.A. Porter, K.E. Easterling, *Phase transformations in metals and alloys* (revised reprint), CRC press, 2009.
- [93] X.-R. Deng, H. Deng, M. Wei, J.-J. Chen, H. Chen, Effect of substrate temperature on the properties of transparent conductive ZnO: Al thin films prepared by RF sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 29 (2011) 51506.
- [94] A.M. Adam, A. El-Khouly, E. Lilov, S. Ebrahim, Y. Keshkh, M. Soliman, E.M. El Maghraby, V. Kovalyo, P. Petkov, Ultra thin bismuth selenide-bismuth telluride layers for thermoelectric

- applications, *Mater. Chem. Phys.* 224 (2019) 264–270.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.034>.
- [95] A.M. Adam, A. El-Khouly, A.P. Novitskii, E.M.M. Ibrahim, A. V Kalugina, D.S. Pankratova, A.I. Taranova, A.A. Sakr, A. V Trukhanov, M.M. Salem, Enhanced thermoelectric figure of merit in Bi-containing Sb₂Te₃ bulk crystalline alloys, *J. Phys. Chem. Solids*. 138 (2020) 109262.
- [96] R. Hasan, S.-C. Ur, Thermoelectric and Transport Properties of FeV_{1-x}Ti_xSb Half-Heusler System Synthesized by Controlled Mechanical Alloying Process, *Electron. Mater. Lett.* 14 (2018) 725–732.
- [97] V.I. Fistul, *Heavily doped semiconductors*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [98] V.L.B.-B.S.G. Kalashnikov, *Semiconductor Physics*, (1977).
- [99] J. Bardeen, W. Shockley, Deformation potentials and mobilities in non-polar crystals, *Phys. Rev.* 80 (1950) 72.
- [100] X. Liu, T. Zhu, H. Wang, L. Hu, H. Xie, G. Jiang, G.J. Snyder, X. Zhao, Low electron scattering potentials in high performance Mg₂Si_{0.45}Sn_{0.55} based thermoelectric solid solutions with band convergence, *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 1238–1244.
- [101] C. Fu, T. Zhu, Y. Pei, H. Xie, H. Wang, G.J. Snyder, Y. Liu, Y. Liu, X. Zhao, High band degeneracy contributes to high thermoelectric performance in p-type half-Heusler compounds, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400600.
- [102] D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl, Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals, *Phys. Rev. B.* 46 (1992) 6131.
- [103] J. Yang, G.P. Meisner, L. Chen, Strain field fluctuation effects on lattice thermal conductivity of ZrNiSn-based thermoelectric compounds, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 1140–1142.
- [104] G.J. Snyder, A.H. Snyder, M. Wood, R. Gurunathan, B.H. Snyder, C. Niu, Weighted mobility, *Adv. Mater.* 32 (2020) 2001537.
- [105] X. Zhang, Z. Bu, X. Shi, Z. Chen, S. Lin, B. Shan, M. Wood, A.H. Snyder, L. Chen, G.J. Snyder, Electronic quality factor for thermoelectrics, *Sci. Adv.* 6 (2020) eabc0726.
- [106] I. Sumirat, Y. Ando, S. Shimamura, Theoretical consideration of the effect of porosity on thermal conductivity of porous materials, *J. Porous Mater.* 13 (2006) 439–443.
- [107] H. Lee, D. Vashaee, D.Z. Wang, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen, Effects of nanoscale porosity on thermoelectric properties of SiGe, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 94308.
- [108] C. Uher, *Materials aspect of thermoelectricity*, CRC press, 2016.