

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования «Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСИС»

Хассан Мохамед Асран Мохамед

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА

Специальность 1.3.11 – Физика полупроводников

Автореферат диссертации  
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2024

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В современную эпоху перед мировым сообществом стоит серьезная задача по удовлетворению растущего спроса на энергию при одновременном снижении уровня негативного воздействия традиционных источников энергии на окружающую среду. Актуальность этой задачи подчеркивается растущей проблемой изменения климата, загрязнения воздуха и ограниченности ископаемых видов топлива. Для решения этих проблем происходит смена парадигмы в сторону разработки и использования чистых и возобновляемых источников энергии.

При сжигании ископаемого топлива в атмосферу выбрасывается большое количество парниковых газов, в первую очередь углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ), что способствует глобальному потеплению и изменению климата. Чистые и возобновляемые источники энергии, такие как солнце, ветер и гидроэнергия, предлагают устойчивую альтернативу, производя энергию с минимальными или нулевыми выбросами парниковых газов. Традиционные источники энергии, в частности уголь и нефть, загрязняют воздух и воду, что приводит к серьезной деградации экосистемы. Переход на чистую энергию смягчает эти последствия, улучшая качество воздуха и сохраняя водные ресурсы. Кроме того, добыча и использование ископаемого топлива часто приводят к разрушению и фрагментации среды обитания, угрожая биоразнообразию. Напротив, проекты возобновляемой энергетики могут разрабатываться с минимальным воздействием на окружающую среду, тем самым способствуя сохранению биоразнообразия.

Из-за зависимости от погодных условий, возникает ряд проблем использования возобновляемых источников энергии, например, их прерывистость и нестабильность работы. интеллектуальных систем энергоснабжения и гибридных подходов помогают решать эти проблемы, обеспечивая стабильное энергоснабжение. Хотя стоимость технологий использования возобновляемых источников энергии значительно снизилась, первоначальные инвестиции все еще могут быть препятствием. Правительства и финансовые институты могут сыграть решающую роль в предоставлении стимулов, субсидий и вариантов финансирования, чтобы сделать чистую энергию более доступной.

Одним из возможных вариантов чистой и возобновляемой энергии является термоэлектрическая. Термоэлектрические материалы позволяют превращать часть бросовой тепловой энергии в электричество и наоборот, и, в свою очередь, они считаются одним из жизненно важных решений для современного кризиса энергетики и загрязнения окружающей среды [1-4]. Кроме того, преобразование с помощью термоэлектрических материалов - это экологически чистый метод сбора энергии, при котором

неиспользуемое отработанное тепло из различных источников, таких как электростанции и автомобили, напрямую преобразуется в используемую электрическую энергию [5,6].

Термоэлектрические материалы должны обладать химической стабильностью, высокой удельной электропроводностью и низкой теплопроводностью [7,8]. Например, для получения электрической энергии из высокотемпературного отработанного тепла необходимо, чтобы используемые термоэлектрические материалы были химически стабильными в течение длительного периода времени при высоких температурах [9].

Эффективность преобразования термоэлектрических материалов определяется безразмерным термоэлектрическим коэффициентом  $zT = S^2\sigma T/\kappa$ ,

где  $S$  - коэффициент Зеебека, (В/К);

$\sigma$  – электропроводность, ( $\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ );

$\kappa$  – теплопроводность, (Вт/м·К);

$T$  - абсолютная температура, К.

Сплавы Гейслера представляют собой оптимальное решение для приложений, связанных с рекуперацией отработанного тепла, благодаря их высокотемпературной стабильности и относительно высокому значению  $zT \sim 1$  для соединений как  $n$ -, так и  $p$ -типа [9,10]. Кроме того, в их состав обычно входят экологически чистые и недорогие химические элементы. В последнее время все большее внимание уделяется новым сплавам Гейслера, которые обладают более низкой теплопроводностью по сравнению с «традиционными» сплавами Гейслера [11]. Традиционные методы получения, основанные на дуговой или индукционной плавке без отжига или с отжигом в течение длительного времени с последующим горячим прессованием или искровым плазменным спеканием, широко использовались для получения данных сплавов [12,13]. Для синтеза материалов также применялись методы левитационного плавления [14], твердофазной реакции [15], микроволнового [16], индукционного плавления [17,18] и спиннингования расплава [19].

Ранее сообщалось, что методы синтеза образцов оказывают значительное влияние на их свойства и, таким образом, позволяют оптимизировать их термоэлектрические свойства и значение  $zT$ . Например, Rogl и др. [20] сообщили, что различия в методах подготовки, таких как литье или измельчение в шаровой мельнице с последующим горячим прессованием или искровым плазменным спеканием, могут привести к существенным изменениям в структурных и термоэлектрических свойствах полученных образцов, даже если образцы имеют одинаковый состав и одинаковую

плотность. Кроме этого, следствием различных методов синтеза образцов зачастую является формирование вторичных фаз [21], остаточных напряжений и т.п. Результаты исследования механических свойствах термоэлектрических материалов показали [22], что в случае упругих констант не только плотность, размер зерна и методы подготовки влияют на результат, но и техника измерения может давать различные экспериментальные значения. Например, Germond [23] показал, что метод синтеза образцов влияет на результаты измерения твердости и модуля Юнга.

Было предпринято много попыток увеличить значения  $zT$  сплавов Гейслера, например, множество подходов использовалось для уменьшения теплопроводности решетки. Так, было исследовано увеличение рассеяния фононов за счет флуктуации массы различных элементов в решетке или за счет рассеяния по границам зерен [12]. Одним из эффективных рассматриваемых методов уменьшения размера зерна на стадии синтеза является метод спиннингования расплава, поскольку теплопроводность решетки чувствительна к размеру зерна. В результате уменьшения среднего размера зерна с 10 мкм до 0,05 мкм значения решеточной теплопроводности снижаются с 10 до 4 Вт $\cdot$ м $^{-1}$ ·К $^{-1}$  [24]. В другой работе изучалось влияние легирования Nb на термоэлектрические свойства сплавов FeVSb *p*-типа с двойным легированием Hf-Ti при вариации режимов шарового размола [11]. Результаты показали, что помимо влияния условий синтеза, легирование Nb способствовало увеличению значения термоэлектрической эффективности при высоких температурах до  $zT = 0,45$  в сплаве FeV $_{0,64-x}$ Nb $_x$ Hf $_{0,16}$ Ti $_{0,2}$ Sb.

Следовательно, в данной диссертации основное внимание уделяется изучению двойных сплавов Гейслера, полученных путем спиннингования расплава, и анализу их термоэлектрических характеристик. Одной из целей является улучшение термоэлектрических свойств этих сплавов путем снижения теплопроводности при сохранении или оптимизации электрических свойств.

### **Цель и основные задачи работы**

В соответствии с вышеизложенным, целью данного исследования является получение двойных сплавов Гейслера методом спиннингования расплава, изучение их термоэлектрических свойств и оптимизация за счет изоэлектронного замещения на позициях X или Y в соответствии с общей формулой X $_2$ Y $^I$ Y $^{II}$ Z $_2$ , где X, Y $^I$  и Y $^{II}$  являются переходными металлами, а Z представляет элементы *p*-блока.

Для достижения обозначенной цели были определены следующие исследовательские задачи:

- Синтез образцов системы  $M_2FeNiSb_2$ , где  $M$  – это Hf или Ti, методом дугового или индукционного плавления с последующим спиннингованием расплава, консолидацией образцов методом искрового плазменного спекания (ИПС) и гомогенизирующим отжигом;
- Структурный анализ образцов методами рентгеноструктурного анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и Рентгеноспектрального анализа (РСА);
- Оценка воздействия добавления Ti на термоэлектрические характеристики сплавов Гейслера  $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$ , где  $x = 0; 0.15; 0.25; 0.4$ ;
- Анализ влияния метода синтеза образцов (механохимический синтез и спиннингование расплава) на структурные и термоэлектрические свойства двойных гейслеровских сплавов  $Hf_{1.75}Ti_{0.25}FeNiSb_{2-y}In_y$ , где  $y = 0.05; 0.1$ .

### **Научная новизна**

В данной диссертационной работе впервые показано, что использование метода спиннингования расплава с последующим искровым плазменным спеканием (ИПС) является высокоэффективным и быстрым подходом для получения наноструктурированных однофазных образцов двойных сплавов Гейслера  $M_2FeNiSb_2$  ( $M = Ti, Hf$ ).

Показано, что полученные методом спиннингования расплава двойные сплавы Гейслера  $M_2FeNiSb_2$  ( $M = Ti, Hf$ ) обладают более низкой теплопроводностью по сравнению с «классическими» термоэлектрическими сплавами Гейслера, такими как TiCoSb и TiNiSn. Понижение теплопроводности в изученных сплавах обусловлено главным образом большим количеством точечных дефектов (вакансии, дефекты упаковки), присущих этим многокомпонентным соединениям со сверхструктурным упорядочением кристаллической решетки, что приводит к усилению процессов рассеяния фононов.

Исследование влияния добавления Ti на термоэлектрические свойства двойных сплавов Гейслера  $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$ , синтезированных методом спиннингования расплава, показало, что легирование Ti приводит к существенному увеличению коэффициента Зеебека  $S$ . Кроме того, сплавы, легированные титаном, демонстрируют более высокую по сравнению с исходным  $Hf_2FeNiSb_2$  электропроводность, что приводит к значительному (почти на порядок) росту фактора мощности  $P = S^2\sigma$ .

Впервые изучено влияние методов синтеза на термоэлектрические свойства двойных сплавов Гейслера  $Hf_{1.75}Ti_{0.25}FeNiSb_2$ , легированных индием. Сравнительное изучение термоэлектрических

свойств сплавов  $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{2-y}\text{In}_y$  ( $y = 0.05, 0.1$ ), полученных методом спинингования расплава и методом механического помола, показало значительное снижение теплопроводности образцов, синтезированных методом механического помола, что обусловлено наличием в них большего числа пор по сравнению с образцами, полученными методом спинингования расплава. Для сплава номинального состава  $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,9}\text{In}_{0,1}$  снижение теплопроводности привело к увеличению значения термоэлектрической эффективности на 35 % ( $zT = 0,38$  при 873 К) в образце, синтезированного методом механического помола, по сравнению с образцом, полученным методом спинингования расплава ( $zT = 0,28$  при 800 К).

### **Практическая значимость**

В диссертационной работе исследованы термоэлектрические свойства представителей нового семейства сплавов Гейслера, - так называемых двойных сплавов Гейслера. Данные материалы могут быть использованы в термоэлектрических генераторах, которые способны напрямую преобразовывать тепло в электричество [25]. Термоэлектрические генераторы могут эффективно преобразовывать отработанное тепло в полезную электрическую энергию. Эти генераторы обладают рядом преимуществ, включая твердотельное прямое преобразование, компактную конструкцию, бесшумную работу, отсутствие движущихся частей или опасных рабочих жидкостей [26-29]. Тем не менее, рынок термоэлектрических генераторов ограничен из-за непомерно высокой стоимости доступных в настоящее время термоэлектрических материалов и их неоптимальной эффективности. Таким образом, существует значительный спрос на исследования, направленные на повышение эффективности термоэлектрических материалов и снижение их стоимости [30]. Нанотехнологические методы могут улучшить характеристики термоэлектрических материалов за счет использования новых составов, уменьшения размеров и дизайна конструкции устройств [31-33].

Термоэлектрические устройства приобрели значительный интерес как альтернативные источники устойчивой энергии. Кроме того, уменьшение размеров датчиков и электронных схем создает дополнительные трудности в управлении теплом с помощью термоэлектрических систем. Избыточное тепло может привести к выходу устройства из строя, поэтому управление теплом является важнейшей областью применения термоэлектрических устройств [34,35]. Термоэлектрические генераторы предлагают оптимальные решения для управления теплом в таких системах [36]. Еще одним важным направлением использования термоэлектрических систем является производство электроэнергии, в частности, в виде термоэлектрических генераторов. Эти установки используют тепло, выделяемое в процессе, для непосредственного производства

электроэнергии [37]. По некоторым оценкам, более 60% основной энергии, выделяемой при сгорании топлива, теряется в виде тепла. Эти значительные энергетические потери оказывают значительное воздействие на экосистему. Работа автомобильной промышленности может быть оптимизирована за счет использования остаточного тепла, образующегося при процессах в выхлопной трубе, и преобразовании его в электричество для зарядки аккумулятора автомобиля или работы электрических систем внутри транспортного средства [38,39]. Эта процедура позволит повысить топливную экономичность и снизить воздействие автомобилей на окружающую среду. Термоэлектрические генераторы могут использовать избыточное тепло, выделяемое человеческим телом, для обеспечения энергией электронных устройств, например кварцевых наручных часов, которым требуется всего 20-40 мкВт. Seiko и Citizen применяют термоэлектрические генераторы для использования окружающего тепла в качестве источника энергии для часов [40]. Термоэлектрические генераторы могут использоваться для питания медицинских устройств в организме человека. В настоящее время на многих предприятиях используются печи и дымоходы, которые требуют очень высоких температур и выделяют отработанное тепло, которое может быть использовано для производства энергии [41]. Кроме того, это становится очень выгодным в таких передовых областях, как аэрокосмический сектор, где сохранение и преобразование энергии представляет собой серьезные инженерные трудности.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Использование метода спинингования расплава с последующим искровым плазменным спеканием является высокоэффективным и быстрым методом получения наноструктурированных однофазных образцов двойных сплавов Гейслера  $M_2FeNiSb_2$  ( $M = Ti, Hf$ ).
2. Двойные сплавы Гейслера  $M_2FeNiSb_2$  ( $M = Ti, Hf$ ) обладают более низкой (по сравнению с «классическими» термоэлектрическими сплавами Гейслера  $TiCoSb$  и  $TiNiSn$ ) теплопроводностью, что обусловлено главным образом большим количеством точечных дефектов кристаллической решетки в этих многокомпонентных соединениях со сверхструктурным упорядочением.
3. Частичное замещение Hf на Ti в двойных сплавах Гейслера  $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$  приводит к увеличению коэффициента Зеебека  $S$ . Значения электрической проводимости  $\sigma$  в образцах, легированных титаном, также выше, чем в исходном  $Hf_2FeNiSb_2$  за счет большей удельной плотности этих образцов.

4. Синтез образцов методом механического помола позволяет достичь больших значений термоэлектрической эффективности  $zT$  по сравнению с методом спинингования расплава, что обусловлено меньшей теплопроводностью образцов, полученных механическим помолом. В образце  $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,9}\text{In}_{0,1}$ , полученным методом механического помола, максимальное значение  $zT$  достигало 0,38, что на 35 % больше, чем в образце идентичного состава, синтезированного методом спинингования расплава ( $zT = 0,28$ ).

#### **Достоверность результатов работы**

Достоверность полученных результатов гарантируется воспроизводимостью данных экспериментов, использованием современного аналитического оборудования и стандартизированных методов анализа материалов. Обоснованность и достоверность научных результатов подтверждается рядом публикаций основных результатов в рецензируемых зарубежных научных изданиях и участием автора в международных профильных научных конференциях.

#### **Личный вклад автора**

Синтез образцов, пробоподготовка и основной объем экспериментальных данных получены лично автором или при его непосредственном участии. Проведена обработка результатов исследований и их подготовка для представления на международных конференциях. Все статьи по теме диссертационной работы были написаны автором, ряд аспектов по интерпретации экспериментальных результатов обсуждался с научным руководителем.

#### **Апробация работы**

Основные положения и результаты работы докладывались на следующих международных конференциях:

- 17-я Межгосударственная конференция "Термоэлектрики и их применения – ISCTA2021" (13-16.09.2021, Санкт-Петербург, Российская Федерация);
- 6<sup>th</sup> Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (25-29.04.2022, Владивосток, Российская Федерация);
- Международная научно-техническая конференция молодых ученых "Инновационные материалы и технологии – ИМТ2023", (21-23.03.2023, Минск, Республика Беларусь);
- The International Conference on Academic Studies in Science, Engineering and Technology (ICASET), (21-24.12.2023, Стамбул, Турция).

## Публикации

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, индексируемых в базах Scopus и Web of Science и входящих в список журналов, рекомендованных ВАК:

1- **M. A. Hassan**, A. El-Khouly, E. M. Elsehly, Eman N. Almutib, Samah K. Elshamndy, I. Serhiienko, E. V. Argunov , A. Sedegov, D. Karpenkov, D. Pashkova, M. Gorshenkov, A. Novitskii, A. Voronin, V. Kostishyn, V. Khovaylo, A.M. Adam, Transport and thermoelectric properties of melt spinning synthesized  $M_2FeNiSb_2$  (M= Ti, Hf) double half Heusler alloys, Mater. Res. Bull. 164 (2023) 112246. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112246>

2- **M. A. Hassan**, E. V. Chernyshova, E. Argunov, A. Khanina, D. Karpenkov, M. Seredina, F. Bochkanov. S. K. Elshamndy, M. V. Gorshenkov, A. Voronin, V. V. Khovaylo, Thermoelectric Properties of  $Hf_{2-x}TixFeNiSb_2$  double-half Heusler alloys, Phys. Scr. 98 (2023) 085913. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ace1ad>

## Структура и объем диссертации

Кандидатская диссертация изложена на 100 машинописных страницах, включает введение, пять глав, заключение и библиографию из 118 наименований; содержит семь таблиц и 39 рисунков.

## КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обозначена важность темы диссертации, поставлены цели и задачи исследования, подчеркнуты научная оригинальность и практическая значимость работы, а также выделен личный вклад автора и достоверность проведенного исследования.

**В первой главе** диссертации представлен обзор аналитической литературы и краткое изложение теоретических основ термоэлектрических материалов, включая сплавы Гейслера и двойного Гейслера.

**Во второй главе** рассматриваются технологические и экспериментальные аспекты исследования, включая методы исследования свойств образцов. Для создания слитков, содержащих гафний (Hf) и титан (Ti) с заданным составом  $M_2FeNiSb_2$  и  $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_{2-y}In_y$ , ( $M=Hf; Ti$ ), использовались чистые элементы: железо (Fe), гафний (Hf), титан (Ti), индий (In) и сурьма (Sb). Процесс синтеза включал дуговую плавку с последующей индукционной плавкой в атмосфере газа аргона. Затем для получения лент был использован метод спиннингования расплава. Полученные ленты подвергались дальнейшему измельчению вручную в течение 30 минут. Полученные порошки были помещены в графитовые матрицы диаметром 12,7 мм. Затем порошок консолидировали методом искрового плазменного спекания при температуре 1023 К, прикладывая одноосное давление 65 МПа в течение 15 минут в вакууме. Полученные образцы в форме диска подвергались отжигу при температуре 1073 К в течение 48 часов с целью уменьшения присутствия примесных фаз. Для измерения температуропроводности использовались образцы в форме дисков. Диаметр этих дисков составлял 12,7 мм, а толщина - около 1,5 мм. В дальнейшем диски были разделены на бруски с размерами примерно 10 мм × 2,5 мм × 1,5 мм для оценки их электротранспортных свойств.

**В третьей главе** представлены результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств двойных сплавов гейслера  $M_2FeNiSb_2$  ( $M=Hf; Ti$ ), полученных методом спиннингования расплава. Кристаллическая структура обоих сплавов  $Hf_2FeNiSb_2$  и  $Ti_2FeNiSb_2$  изучена методом рентгеноструктурного анализа. Рентгеновские дифракционные картины поликристаллических образцов представлены на рисунке 1. Исследуемые образцы содержат в качестве основных фаз  $TiFeSb$  и  $HfFeSb$ . Однако в образце  $Hf_2FeNiSb_2$  наблюдалось незначительное количество гафния. Кроме того, параметры решетки образцов составляют 6,058 Å и 5,909 Å для  $Hf_2FeNiSb_2$  и  $Ti_2FeNiSb_2$  соответственно.

Термоэлектрические свойства исследовались в диапазоне температур от 300 до 900 К. На рисунке 2(а) показана температурная зависимость электропроводности  $\sigma$  двойных сплавов гейслера

$\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ . Электропроводность постепенно увеличивается с ростом температуры, вплоть до 650 К, для обоих образцов. Такое поведение обычно наблюдается для полупроводников и легированных сплавов [42]. При повышении температуры выше 650 К электропроводность растет гораздо быстрее и достигает максимальных значений 9097 и 5240  $\Omega^{-1}\text{м}^{-1}$  для  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ , соответственно, при 873К, что согласуется с ранее полученными экспериментальными результатами для  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$  [43]. Следует отметить, что наклон электропроводности изменяется при температуре около 700 К для обоих образцов. Такое изменение можно объяснить значительной термической активацией при более высоких температурах ( $\geq 600$  К), так как внутренний механизм проводимости становится доминирующим и больше электронов участвует в проводимости при более высоких температурах.

Температурная зависимость коэффициента Зеебека показана на рисунке 2(б). Очевидно, что оба образца являются полупроводниками p-типа. Первоначально коэффициент Зеебека увеличивается с ростом температуры, достигает максимума, а затем резко уменьшается. Такое поведение обусловлено наличием основных носителей заряда (дырок), которые отвечают за увеличение коэффициента Зеебека до определенной температуры. При достижении этой температуры неосновные носители заряда (электроны) начинают играть доминирующую роль при более высокой температуре, что и приводит к наблюдаемому уменьшению  $S$  [44]. Максимальные значения коэффициента Зеебека были получены для  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$  равные 228 и 293 мкВ/К при температурах 675 и 575 К, соответственно. Максимальное измеренное значение для  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$  несколько ниже, чем в работе Wang и др [45]. Очевидно, что измерения коэффициента Зеебека подтвердили наблюдаемое изменение наклона кривых электропроводности, как показано на рисунке 2(б). Таким образом, подтверждается значительное влияние электронов при более высоких температурах, что приводит к заметному уменьшению абсолютного значения (положительное значение обусловлено вкладом дырок) коэффициента Зеебека.

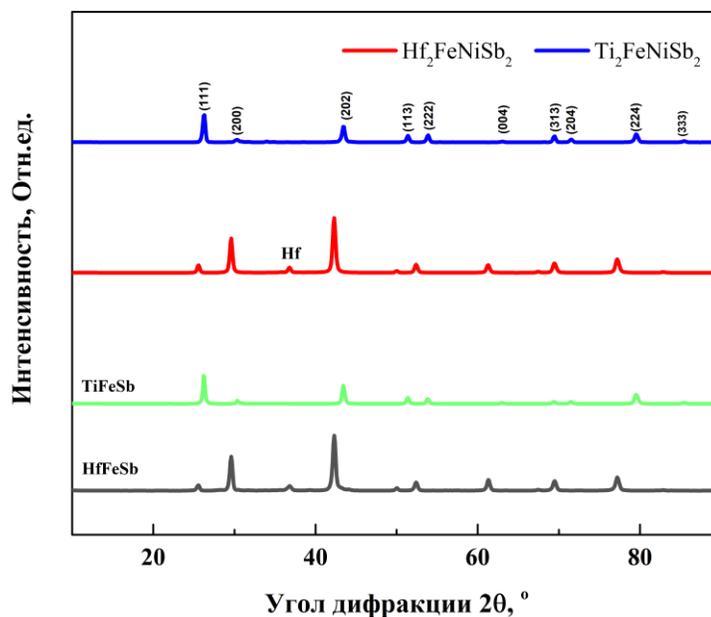


Рисунок 1- Дифрактограмма  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ .

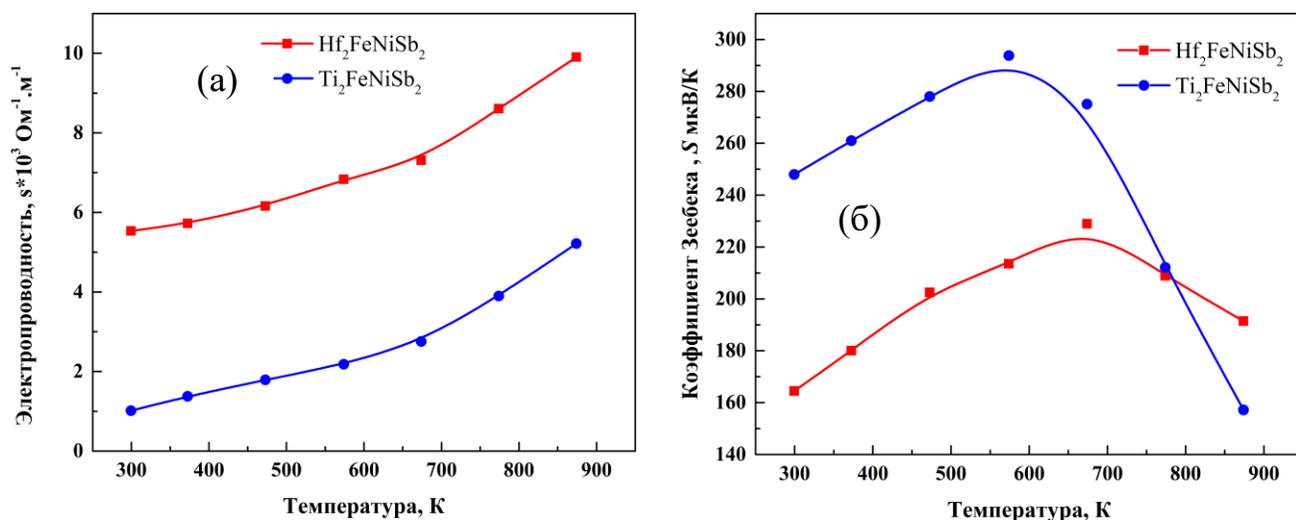


Рисунок 2 - Температурная зависимость (а) электропроводности ( $\sigma$ ) и (б) коэффициента Зеебека ( $S$ ) для образцов  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ .

На рисунке 3 (а) показана теплопроводность ( $\kappa$ ) двух полученных двойных сплавов Гейслера -  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ . Теплопроводность при комнатной температуре составляет  $5,82 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и  $7,95 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  для  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ , соответственно. Измеренные значения свидетельствуют о том, что сплавы обладают меньшей собственной теплопроводностью по сравнению со сплавом полу-гейслера  $\text{TiCoSb}$  из-за присутствия фононов с меньшей групповой скоростью и рассеяния, вызванного Fe/Ni [44].

На рисунке 3(б) показано, что теплопроводность решетки ( $\kappa_{\text{реш}}$ )  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$  при комнатной температуре составляет  $5,78 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  и  $7,93 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ , соответственно. Эти значения составляют примерно одну треть от теплопроводности  $\text{TiCoSb}$  ( $18,7 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ). Это позволяет предположить, что уменьшение общей теплопроводности происходит в основном за счет снижения вклада решеточной теплопроводности [9].

График температурной зависимости термоэлектрической добротности ( $zT$ ) исследуемых образцов представлен на рисунке 3(в). При температуре 874 К термоэлектрическая добротность для  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  составляет всего 0,082, а для  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$  значение еще ниже - 0,027. Это объясняется их низкой электропроводностью и высокой теплопроводностью. Сплав  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ , легированные Sn, достигает более высоких значений  $zT$  от 0,20 до 0,28 при температуре 973 К по сравнению с ранее зарегистрированными значениями  $zT$  для аналогичных двойных сплавов гейслера. Максимальное значение термоэлектрической добротности  $zT=0,28$  при температуре 973 К получено для  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ , легированного Sn на 10 атомных процентов [46]. Сплав Гейслера  $\text{Ti}_{1,6}\text{Hf}_{0,4}\text{FeNiSb}_{1,7}\text{Sn}_{0,3}$  [47] достигает максимального значения  $zT = 0,52$  при температуре 923 К. Тем не менее, значения  $zT$ , полученные в данном исследовании, превосходят данные El-Khouly и др. и даже превышают значения, полученные для других материалов Гейслера [48, 49].

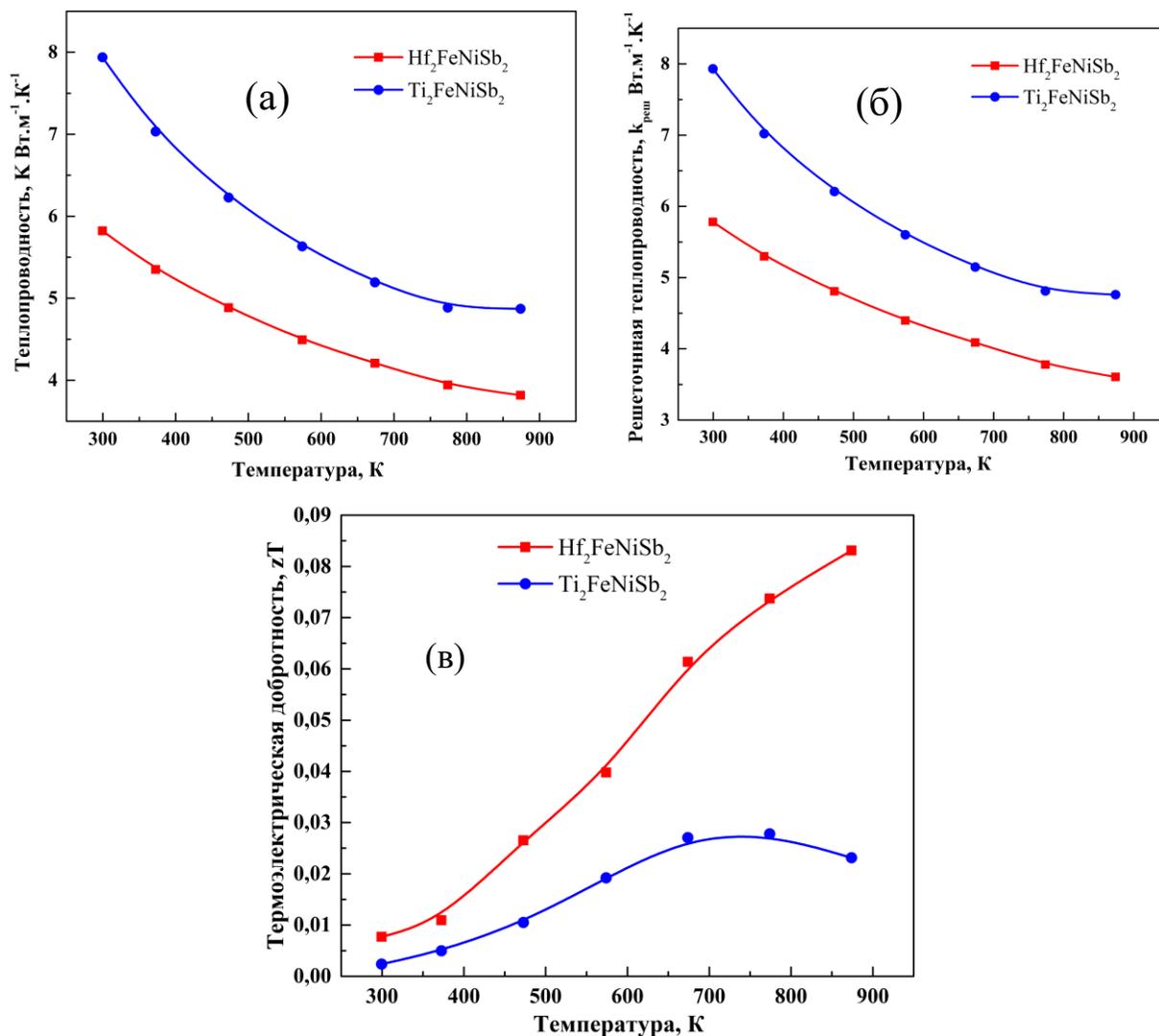


Рисунок 3 - Температурная зависимость (а) общей теплопроводности, (б) решеточной теплопроводности и (в) термоэлектрической добротности для образцов  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ .

В четвертой главе приведены результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств двойных сплавов гейслера  $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$  ( $x=0; 0,15; 0,25; 0,4$ ), в которых изучалось влияние легирования титаном. Кристаллическая структура полученных сплавов была изучена методом рентгеноструктурного анализа. Рентгеновские дифракционные картины поликристаллических образцов представлены на Рисунке 4. Исследуемые образцы содержат в качестве основной фазы  $\text{HfFeSb}$  (Гейслер), а также небольшие примеси  $\text{Hf}$ . Параметры решетки уменьшаются от  $6,058 \text{ \AA}$  ( $x = 0$ ) до  $6,03 \text{ \AA}$  ( $x = 0,4$ ) (см. Рисунок. 4(б)) с увеличением стехиометрического количества титана, что связано с меньшим атомным радиусом титана по сравнению с радиусом гафния.

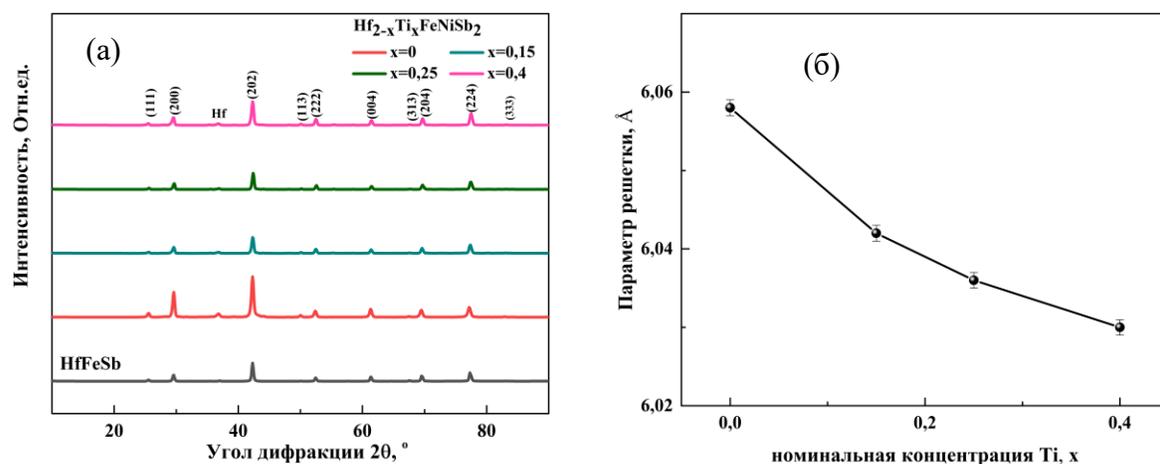


Рисунок 4 - (а) Дифрактограмма полученных образцов, (б) измеренный параметр решетки  $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$  ( $x=0,00; 0,15; 0,25; 0,40$ ).

Электропроводность  $\sigma$  образцов, за исключением соединения  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ , уменьшается с ростом температуры, что свидетельствует о металлоподобной проводимости (см. Рисунок 5(a)). Затем она быстро увеличивается в диапазоне высоких температур. Наблюдаемое изменение электропроводности с температурой объясняется термическим возбуждением внутренних носителей заряда. Основной причиной изменения значений электропроводности при легировании является существенное увеличение концентрации носителей заряда [42, 50]. сплав  $\text{Hf}_{1,85}\text{Ti}_{0,15}\text{FeNiSb}_2$  имел самое высокое значение электропроводности, достигающее  $35992 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1} \pm 1793 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$  при температуре 800 К. Этот результат согласуется с недавними экспериментальными данными по  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ , легированному Hf [45].

Температурная зависимость коэффициента Зеебека  $S$  для полученных образцов показана на рисунке 5 (б). Хорошо видно, что все образцы являются полупроводниками p-типа. Первоначально значения коэффициента Зеебека растут с увеличением температуры, достигая своего пика, а затем резко снижаются. Это явление можно объяснить влиянием доминирующих носителей заряда (дырок), которые могут приводить к увеличению коэффициента Зеебека при повышении температуры до определенного порога. Как только температура превышает определенный порог, неосновные носители заряда (электроны) начинают играть заметную роль, что приводит к наблюдаемому уменьшению  $S$  [9]. Максимальное значение коэффициента Зеебека  $S = 277 \text{ мкВ/К} \pm 14 \text{ мкВ/К}$  было показано для сплавы  $\text{Hf}_{1,6}\text{Ti}_{0,4}\text{FeNiSb}_2$  при температуре 600 К.

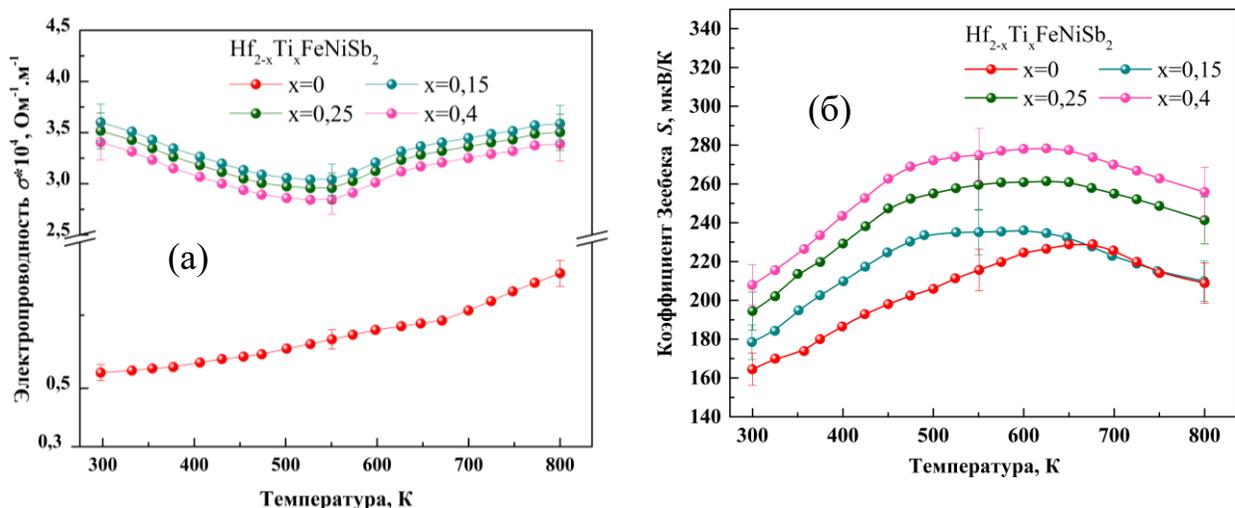


Рисунок 5 - Температурная зависимость (а) электропроводности ( $\sigma$ ) и (б) коэффициента Зеебека ( $S$ ) для образцов  $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$  ( $x=0; 0,15; 0,25; 0,4$ ).

На рис. 6 (а) показана решеточная теплопроводность ( $\kappa_{\text{реш}}$ ) полученных сплавов. Сплав  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  показал минимальную общую теплопроводность  $\kappa = 5,82 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \pm 0,3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  среди всех образцов при комнатной температуре. Основной причиной наблюдаемого снижения является доминирующее уменьшение решеточной теплопроводности, что может быть связано с меньшим размером кристаллов. Кроме того, измельчение образцов с последующим искровым плазменным спеканием приводит к появлению дефектов кристалла, таких как дислокации, пористость, границы зерен и атомный беспорядок, что влияет на теплопроводность [42, 51]. При более высоких температурах теплопроводность уменьшается из-за усиления процесса фонон-фононного рассеяния, характерного для двойных сплавов гейслера [52, 53]. Теплопроводность подготовленных образцов часто зависит от их пористости. При наличии пористости  $\kappa$  снижается в основном из-за рассеяния, происходящего в местах расположения пор [54, 55].

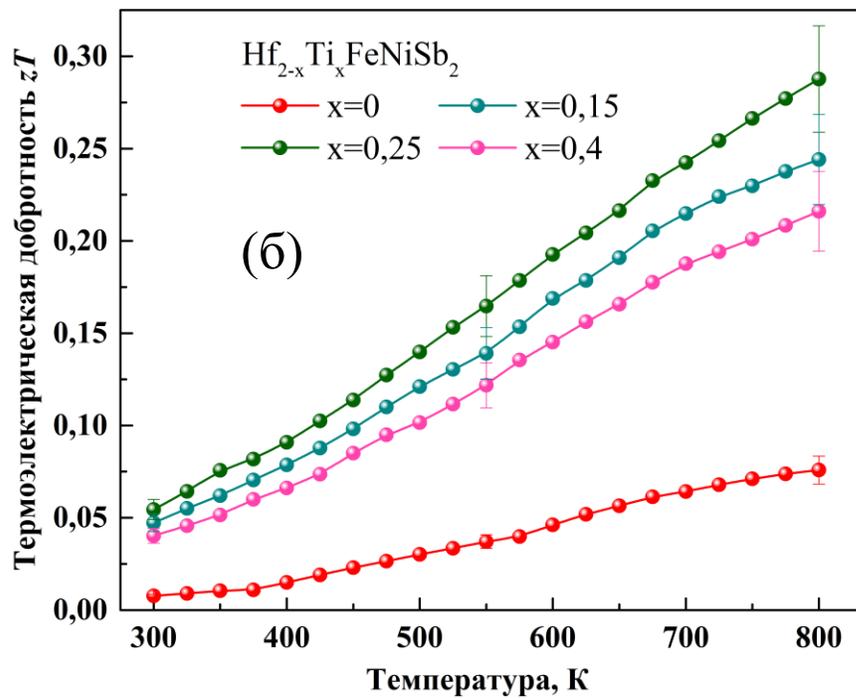
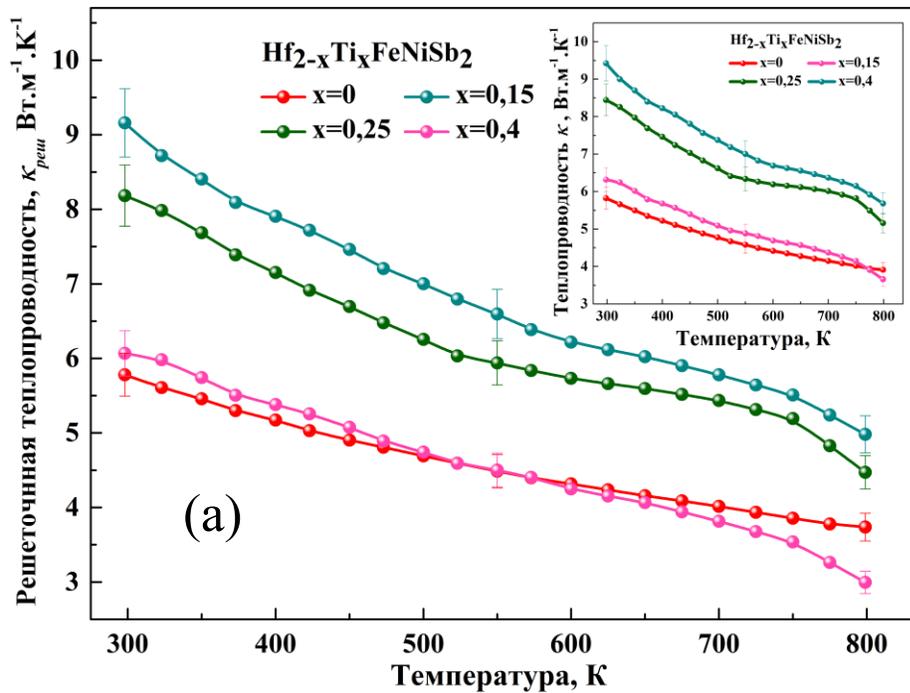


Рисунок 6 - Температурные зависимости (а) решеточной теплопроводности ( $\kappa_{reit}$ ) и (б) термоэлектрической добротности ( $zT$ ) для образцов  $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$  ( $x=0; 0,15; 0,25; 0,4$ ). На вставке (а) представлена рассчитанная теплопроводность ( $\kappa$ ).

На рисунке 6(б) показан график термоэлектрической добротности для исследуемых образцов. Как правило, значение  $zT$  увеличивается с ростом температуры. Для сплава  $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_2$   $zT$

достигает наибольшего значения  $0,28 \pm 0,3$  при температуре 800 К. Увеличение  $zT$  можно объяснить оптимизацией фактора мощности ( $PF$ ) и снижением теплопроводности.

В пятой главе приведены результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств сплавов  $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{2-y}In_y$ , ( $y = 0,05; 0,1$ ), в которых изучалось влияние изменения метода получения между спиннингованием расплава и Механическим помолом. Для исследования кристаллической структуры полученных сплавов использовался рентгеноструктурный анализ. На рисунке. 7 представлены дифрактограммы поликристаллических материалов. В анализируемых образцах в качестве первичной фазы преобладает фаза полугейслера  $HfFeSb$  с незначительным присутствием  $Hf$ . Кроме того, размер элементарной ячейки в образцах, полученных методом механического помола, больше, чем в образцах, полученных методом спиннингования расплава. Изменение параметра решетки объясняется образованием дефектов решетки в процессе механического помола, что приводит к расширению решетки [56].

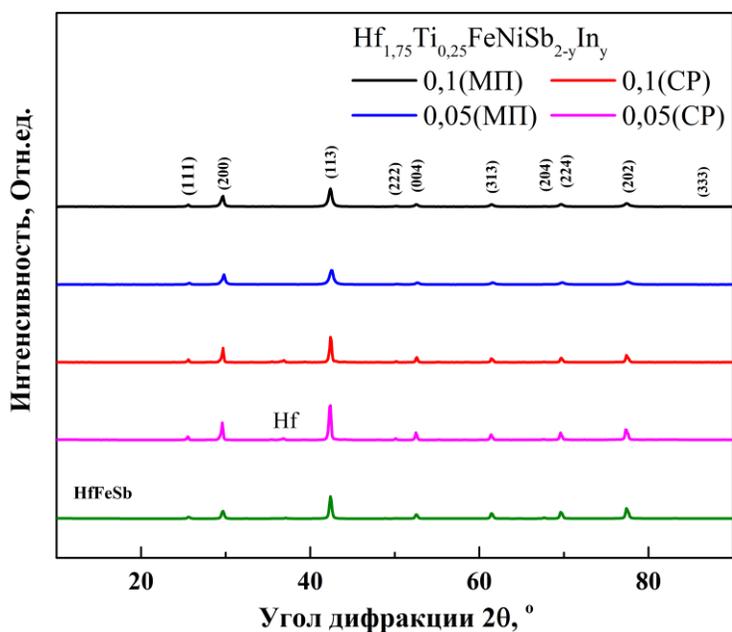


Рисунок 7 - Дифрактограмма  $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{2-y}In_y$  где  $y = 0,05$  и  $0,1$ , (СР) и (МП) означают образцы, полученные методом спиннингования расплава и механического помола соответственно.

На рисунке 8(а) показана зависимость электропроводности ( $\sigma$ ) от температуры для полученных образцов. Образцы демонстрируют постепенный рост электропроводности в определенном диапазоне температур, что свидетельствует о типичном поведении, характерном для полупроводников. Затем происходит более резкое увеличение в области высоких температур.

Наблюдаемое изменение электропроводности с температурой объясняется термическим возбуждением внутренних носителей заряда. Образцы, полученные методом спиннингования расплава, демонстрируют незначительно большую электропроводность по сравнению с образцами, полученными механическим помолом. Это явление можно объяснить различием в плотности. Более высокая плотность образцов, полученных методом спиннингования расплава, по сравнению с образцами, полученными механическим помолом, приводит к меньшему количеству рассеянных электронов по всему образцу, что является следствием более высоких значений электропроводности в одном и том же температурном диапазоне [52, 45]. Сплав  $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,9}\text{In}_{0,1}$ , полученный методом спиннингования расплава, имел максимальное значение электропроводности  $37803 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} \pm 1890 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$  при температуре 870 К. Это превосходит результаты, опубликованные ранее для  $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_2$ , и данные, полученные для  $\text{TiHfFeNiSb}_{1,7}\text{Sn}_{0,3}$  [57, 45].

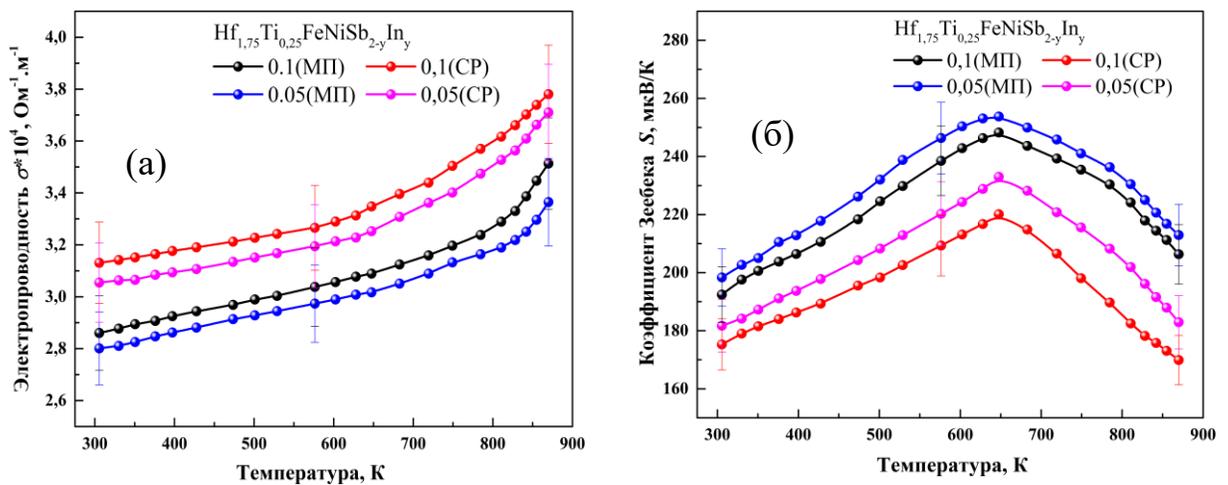


Рисунок 8 - Температурная зависимость (а) электропроводности ( $\sigma$ ) и (б) коэффициента Зеебека ( $S$ ) для  $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{2-y}\text{In}_y$  где  $y=0,05$  и  $0,1$ ; (МП) и (СР).

На рисунке 8 (б) показано изменение коэффициента Зеебека в диапазоне температур 300-870 К. Синтезированные образцы демонстрируют поведение полупроводника р-типа, о чем свидетельствуют положительные значения коэффициента Зеебека. Сначала при повышении температуры значения коэффициента Зеебека достигают максимума, а затем быстро уменьшаются. Это явление объясняется влиянием преобладающих носителей заряда (дырок), которые могут привести к увеличению коэффициента Зеебека при превышении определенного порога температуры, когда вклад неосновных носителей заряда (электронов) становится более значимыми и вызывает уменьшение значений коэффициента Зеебека [9]. Образец  $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,95}\text{In}_{0,05}$ , полученный

методом механического помола, показал максимальное значение коэффициента Зеебека  $254 \text{ мкВ/К} \pm 13 \text{ мкВ/К}$  при температуре  $627 \text{ К}$ .

На рисунке 9(а) показана общая теплопроводность к полученным двойным сплавам Гейслера. Образец спеченный из порошка после механического помола  $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,9}\text{In}_{0,1}$  имеет самое низкое значение общей теплопроводности  $4,30 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1} \pm 0,2 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  при комнатной температуре. Такое низкое значение теплопроводности можно объяснить более низкими значениями плотности сплавов, полученных после механического помола, по сравнению с образцами, полученными методом спиннингования расплава. Механический помол материалов с последующим искровым плазменным спеканием в первую очередь приводит к образованию дислокаций, пористости и кристаллических дефектов. Считается, что каждый из этих параметров [11, 51] влияет на теплопроводность. При высоких температурах значения теплопроводности уменьшаются из-за усиления эффекта фонон-фононного рассеяния, который обычно наблюдается в большинстве сплавы полу-гейслера [52, 53].

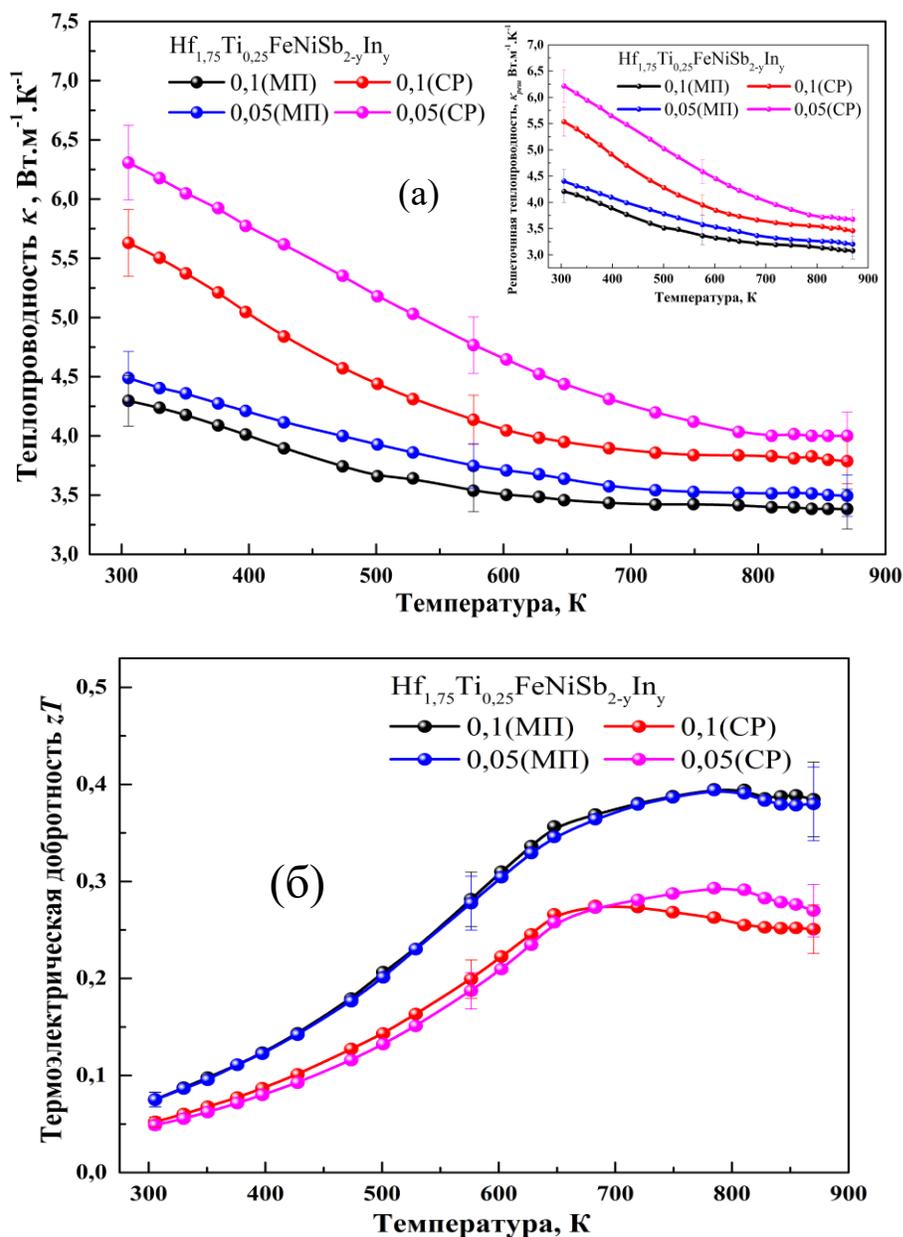


Рисунок 5.5 - Температурные зависимости: (а) теплопроводности ( $\kappa$ ) и (б) термоэлектрической добротности ( $zT$ )  $\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_{2-y}\text{In}_y$  где  $y = 0,05$  и  $0,1$ , (СР) и (МП). На вставке в (а) представлена рассчитанная теплопроводность решетки ( $\kappa_{\text{реш}}$ ).

Температурная зависимость термоэлектрической добротности  $zT$  для изготовленных образцов показана на рисунке 9(б). Можно отметить заметное улучшение значений термоэлектрической добротности, особенно в высокотемпературном диапазоне. Сплав  $\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_{1.9}\text{In}_{0.1}$ , полученный из порошка после механического помола, демонстрирует

максимальное значение  $zT = 0,38 \pm 0,04$  при температуре 870 К. Опубликованное ранее значение для сплава  $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_2$ , полученного методом плавки, составляло примерно 0,28 [57]. Снижение значений теплопроводности объясняет наблюдаемое улучшение термоэлектрической добротности.

## ВЫВОДЫ

В данной диссертационной работе были синтезированы и охарактеризованы двойные сплавы Гейслера. Исследованы температурные зависимости параметров термоэлектрической эффективности. Основные выводы, сделанные в ходе данного исследования, заключаются в следующем.

1. Используя комбинацию методов дуговой плавки, индукционной плавки и спиннингования расплава, был осуществлен синтез двойных сплавов Гейслера  $M_2\text{FeNiSb}_2$ , где  $M$  представляет собой Hf или Ti. Полученные материалы были подвергнуты процедуре компактирования методом ИПС, за которым последовал этап отжига.
2. Использование методов рентгеновского структурного анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и Рентгеноспектрального анализа (РСА) позволило оценить кристаллическую структуру и степень однородности исследуемых образцов. Основные пики дифракционных спектров согласуются с характеристиками Гейслера  $\text{HfFeSb}$ , который соответствует структуре Гейслера и классифицируется как принадлежащий к пространственной группе  $F\bar{4}3m$ . Микроструктурный анализ подтвердил, что образцы являются поликристаллическими и характеризуются высоким уровнем гомогенности.
3. Исследования термоэлектрических свойств подтвердили наличие проводимости  $p$ -типа в соединениях  $M_2\text{FeNiSb}_2$ , где  $M$  – это Hf или Ti, поскольку коэффициент Зеебека имеет положительный знак. Более того, показано, что легирование не меняет тип проводимости. Наибольшее значение коэффициента Зеебека, равное 293 мкВ/К при температуре 575 К, наблюдается в соединении с номинальным составом  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ . Тем не менее, сплав с номинальным составом  $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,9}\text{In}_{0,1}$ , полученное методом спиннингования расплава, демонстрирует наибольшее значение электропроводности, достигнув  $37803 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$  при температуре 870 К.
4. Для снижения теплопроводности по сравнению с такими материалами, как  $\text{TiCoSb}$ , в  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  можно использовать различные легирующие элементы, такие как Ti. Легирование усиливает рассеяние фононов в решетке. В системе  $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$ , где уровень легирования составляет  $x = 0,4$ , наблюдается заметное снижение решеточной составляющей

теплопроводности при комнатной температуре (6,06 Вт/м·К) по сравнению с соединением TiCoSb (18 Вт/м·К). Кроме того, показано существенное увеличение электропроводности в результате повышения концентрации носителей заряда после введения Ti в систему Hf<sub>2</sub>FeNiSb<sub>2</sub>. Наблюдаемый результат привел к максимальному значению  $zT$ , равному 0,28 для образца с номинальным составом Hf<sub>1.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>FeNiSb<sub>2</sub> при температуре 800 К.

5. Было проведено исследование, направленное на изучение влияния технологии синтеза на параметры термоэлектрической эффективности. Соединение Hf<sub>1.75</sub>Ti<sub>0.25</sub>FeNiSb<sub>1.9</sub>In<sub>0.1</sub> с номинальным составом, полученное методом механического помола, продемонстрировало заметное уменьшение решеточной составляющей теплопроводности. При комнатной температуре коэффициент теплопроводности этого соединения составил 4,21 Вт/м·К, в то время как у нелегированного соединения Hf<sub>2</sub>FeNiSb<sub>2</sub> он был равен 5,79 Вт/м·К при той же температуре. Это снижение было вызвано.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] A. M. Adam, A. El-Khouly, A. K. Diab, Effects of transition metal element doping on the structural and thermoelectric properties of n-type Bi<sub>2-x</sub>Ag<sub>x</sub>Se<sub>3</sub> alloys, *J. Alloys Compd.* 851 (2021): 156887. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156887>
- [2] A. M. Adam, E. M. Elsehly, A. Elshafaie, M. Ataalla, A. El-Khouly, A. K. Diab, A. Nafady, Manipulation of optical properties in thin tetradymite layers, *Opt. Mater.* 115 (2021) 111026. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111026>
- [3] A. M. Adam, E. M. Elsehly, M. Ataalla, A. El-Khouly, A. Nafady, A. K. Diab, Preparation and thermoelectric power properties of highly doped p-type Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films. *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures.* 127 (2021) 114505. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114505>
- [4] 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>
- [5] H. Nakatsugawa, M. Saito, Y. Okamoto, High-Temperature Thermoelectric Properties of Pr<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3</sub> (0.1 ≤ x ≤ 0.7), *Mater. Trans.* 60 (6) (2019) 1051-1060. <https://doi.org/10.2320/matertrans.E-M2019812>
- [6] E. Kh. Shokr, E. M. M. Ibrahim, A. M. Abdel Hakeem, A. M. Adam, Structural, electrical, and thermoelectrical properties of (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> alloys prepared by a conventional melting technique, *J. Exp. Theor. Phys.* 116 (2013) 166-172. <https://doi.org/10.1134/S1063776113020064>
- [7] A. M. Adam, E. M. M. Ibrahim, L. V. Panina, P. Petkov, Optical and thermoelectric properties of nanocrystalline Bi<sub>2</sub>(Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>3</sub> films, *NANOSC. MICROSC. THERM.* 22 (1) (2018) 21-38. <https://doi.org/10.1080/15567265.2017.1363835>
- [8] A. M. Adam, A. K. Diab, M. A. El-Hadek, A. O. Sayed, E. M. M. Ibrahim, Electrical and thermoelectrical properties of Bi<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>Te<sub>3</sub> alloys, *J. Alloys Compd.* 920 (2022) 165952. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165952>

- [9] A. El-Khouly, A. M. Adam, E. M. M. Ibrahim, Ayman 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>
- [10] A. El-Khouly, A. M. Adam, A. Novitskii, E. M. M. Ibrahim, I. Serhienko, Ayman 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>
- [11] A. El-Khouly, A. M. Adam, Y. Altowairqi, I. Serhienko, E. Chernyshova, A. Ivanova, V. L. Kurichenko A. Sedegov, D. Karpenkov, A. Novitskii, A. Voronin, Y. Parkhomenko, 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>
- [12] H. Hohl, A. P. Ramirez, C. Goldmann, G. Ernst, B. Wölfing, E. Bucher, Efficient dopants for ZrNiSn-based thermoelectric materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 11 (7) (1999) 1697. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/11/7/004>
- [13] S. Sakurada, N. J. A. P. L. Shutoh, Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds, *Appl. Phys. Lett.* 86 (8) (2005) 082105. <https://doi.org/10.1063/1.1868063>
- [14] T. J. Zhu, K. Xiao, C. Yu, J. J. Shen, S. H. Yang, A. J. Zhou, X. B. Zhao, J. He, Effects of yttrium doping on the thermoelectric properties of  $\text{Hf}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{NiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$  half-Heusler alloys, *J. Appl. Phys.* 108 (4) (2010) 044903. <https://doi.org/10.1063/1.3475719>
- [15] J. P. A. Makongo, D. K. Misra, J. R. Salvador, N. J. Takas, G. Wang, M. R. Shabetai, A. Pant, P. Paudel, C. Uher, K. L. Stokes, P. F. P. Poudeu, Thermal and electronic charge transport in bulk nanostructured  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.75}\text{NiSn}$  composites with full-Heusler inclusions, *J. Solid State Chem.* 184 (11) (2011) 2948-2960. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.08.036>
- [16] Y. W. Chai, Y. Kimura, Microstructure evolution of nanoprecipitates in half-Heusler TiNiSn alloys, *Acta Mater.* 61 (18) (2013) 6684-6697. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.07.030>
- [17] A. M. Adam E. Lilov, V. Lilova, P. Petkov, Characterization and optical properties of bismuth chalcogenide films prepared by pulsed laser deposition technique, *Mater. Sci. Semicond.* 57 (2017) 210-219. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.10.043>
- [18] H. B. Kang, B. Poudel, W. Li, H. Lee, U. Saparamadu, A. Nozariasbmarz, M. G. Kang, A. Gupta, J. J. Heremans, S. Priya, Decoupled phononic-electronic transport in multi-phase n-type half-Heusler nanocomposites enabling efficient high temperature power generation, *Mater. Today* 36 (2020) 63-72. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.01.002>
- [19] K. S. Kim, Y. M. 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 (36) (2017) 1702091. <https://doi.org/10.1002/adma.201702091>
- [20] G. Rogl, A. Grytsiv, M. Gürth, A. Tavassoli, C. Ebner, A. Wünschek, S. Puchegger, V. Soprunyuk, W. Schranz, E. Bauer, H. Müller, M. Zehetbauer, P. Rogl, Mechanical properties of half-Heusler alloys, *Acta Mater.* 107 (2016) 178-195. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.01.031>

- [21] Y. Huang, K. Hayashi, Y. Miyazaki, Outstanding thermoelectric performance of n-type half-Heusler  $V(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Sb}$  compounds at room-temperature, *Acta Mater.* 215 (2021) 117022. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117022>
- [22] A. Tavassoli, F. Failamani, A. Grytsiv, G. Rogl, P. Heinrich, H. Müller, E. Bauer, M. Zehetbauer, P. Rogl, On the Half-Heusler compounds  $\text{Nb}_{1-x}\{\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}\}_x\text{FeSb}$ : Phase relations, thermoelectric properties at low and high temperature, and mechanical properties, *Acta Mater.* 135 (2017) 263-276. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.011>
- [23] J. Germond, Structural Characterization and Thermoelectric Performance of ZrNiSn Half-Heusler Compound Synthesized by Mechanical Alloying, M.Sc. thesis, University of New Orleans, 2010.
- [24] C. Yu, T. J. Zhu, K. Xiao, J. J. Shen, S. H. Yang, X. B. Zhao, Reduced grain size and improved thermoelectric properties of melt spun (Hf, Zr) NiSn half-Heusler alloys, *J. Electron. Mater.* 39 (2010) 2008-2012. <https://doi.org/10.1007/s11664-009-1032-8>
- [25] H. Alam, S. Ramakrishna, A review on the enhancement of figure of merit from bulk to nano-thermoelectric materials, *Nano energy* 2 (2) (2013) 190-212. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.005>
- [26] D. Zhao, G. Tan, A review of thermoelectric cooling: materials, modeling and applications, *Appl. Therm. Eng.* 66 (1-2) (2014) 15-24. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.01.074>
- [27] M. Martín-González, O. Caballero-Calero, P. Díaz-Chao, Nanoengineering thermoelectrics for 2<sup>st</sup> century: Energy harvesting and other trends in the field, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 24 (2013) 288-305. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.008>
- [28] A. Shakouri, Recent developments in semiconductor thermoelectric physics and materials, *Annu. Rev. Mater. Res.* 41 (2011) 399-431. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100445>
- [29] G. J. Snyder, E. S. Toberer, Complex thermoelectric materials, *Nat. Mater.* 7 (2) (2008) 105-114. <https://doi.org/10.1038/nmat2090>
- [30] G. G. Yadav, J. A. Susoreny, G. Zhang, H. Yang, Y. Wu, Nanostructure-based thermoelectric conversion: an insight into the feasibility and sustainability for large scale deployment, *Nanoscale* 3 (9) (2011) 3555-3562. <https://doi.org/10.1039/C1NR10555H>
- [31] T. M. Tritt, Thermoelectric phenomena, materials, and applications. *Annu. Rev. Mater. Res.* 41 (2011) 433-448. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-062910-100453>
- [32] P. Ball, T. Caillat, Thermoelectric heat recovery could boost auto fuel economy, *MRS Bull.* 38 (6) (2013) 446-447. <https://doi.org/10.1557/mrs.2013.138>
- [33] A. F. Ioffe, The revival of thermoelectricity. *Sci. Am.* 199 (5) (1958) 31-37. <https://www.jstor.org/stable/24944818>
- [34] R. C. Chu, R. E. Simons, Application of thermoelectrics to cooling electronics: review and prospects, In Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99 (Cat. No. 99TH8407) (1999) 270-279 IEEE. <https://doi.org/10.1109/ICT.1999.843385>
- [35] H. J. Goldsmid, G. S. Nolas, A review of the new thermoelectric materials, In Proceedings ICT2001, 20 International Conference on Thermoelectrics, (Cat. No. 01TH8589) (2001) 1-6 IEEE. <https://doi.org/10.1109/ICT.2001.979602>
- [36] L. E. Bell, Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems, *Science* 321 (5895) (2008) 1457-1461. <https://doi.org/10.1126/science.1158899>

- [37] G. S. Nolas, J. Poon, M. Kanatzidis, Recent developments in bulk thermoelectric materials, *MRS Bull.* 31 (3) (2006) 199-205. <https://doi.org/10.1557/mrs2006.45>
- [38] M. H. Elsheikh, D. A. Shnawah, M. F. M. Sabri, S. B. M. Said, M. H. Hassan, M. B. A. Bashir, M. Mohamad, A review on thermoelectric renewable energy: Principle parameters that affect their performance, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 30 (2014) 337-355. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.10.027>
- [39] S. B. Riffat, X. Ma, Thermoelectrics: a review of present and potential applications, *Appl. Therm. Eng.* 23 (8) (2003) 913-935. [https://doi.org/10.1016/S1359-4311\(03\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S1359-4311(03)00012-7)
- [40] M. Kishi, H. Nemoto, T. Hamao, M. Yamamoto, S. Sudou, M. Mandai, S. Yamamoto, Micro thermoelectric modules and their application to wristwatches as an energy source, In Eighteenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings, ICT'99 (Cat. No. 99TH8407) (1999) 301-307 IEEE. <https://doi.org/10.1109/ICT.1999.843389>
- [41] G.J. Snyder, Small thermoelectric generators. *Electrochem. Soc. Interface.* 17(3) (2008) 54. <https://doi.org/10.1149/2.F06083IF>
- [42] E. M. M. Ibrahim, A. M. Abdel Hakeem, A. M. M. Adam, E. Kh Shokr, Effect of heat treatment on the electrical and thermoelectric properties of Sb doped Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, *Phys. Scr.* 90 (4) (2015) 045802. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/90/4/045802>
- [43] E. M. M. Ibrahim, G. A. Ahmed, V. Khavrus, N. M. A. Hadia, S. H. Mohamed, S. Hampel, A. M. Adam, Effect of surfactant concentration on the morphology and thermoelectric power factor of PbTe nanostructures prepared by a hydrothermal route, *Phys. E: Low-Dimens. Syst. Nanostructures* 125 (2021) 114396. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114396>
- [44] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, X. Zhao, High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting, *Adv. Energy Mater.* 5 (19) (2015) 1500588. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500588>
- [45] Q. Wang, X. Li, C. Chen, W. Xue, X. Xie, F. Cao, J. Sui, Y. Wang, X. Liu, Q. Zhang, Enhanced Thermoelectric Properties in p-Type Double Half-Heusler Ti<sub>2-y</sub>Hf<sub>y</sub>FeNiSb<sub>2-x</sub>Sn<sub>x</sub> Compounds, *Phys. Status Solidi A* 217 (11) (2020) 2000096. <https://doi.org/10.1002/pssa.202000096>
- [46] R. Hasan, T. Park, S. Kim, H. S. Kim, S. Jo, K. H. Lee, Enhanced Thermoelectric Properties of Ti<sub>2</sub>FeNiSb<sub>2</sub> Double Half-Heusler Compound by Sn Doping, *Adv. Energy Sustainability Res.* 3 (4) (2022) 2100206. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100206>
- [47] J. Zhou, Z. Chen, Z. Sun, Hydrothermal synthesis and thermoelectric transport properties of PbTe nanocubes, *Mater. Res. Bull.* 61 (2015) 404-408. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.10.056>
- [48] 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>
- [49] 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. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.07.014>
- [50] 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 (18) (2014) 1400600. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400600>

- [51] S. Katsuyama, T. Kobayashi, Effect of mechanical milling on thermoelectric properties of half-Heusler  $ZrNiSn_{0.98}Sb_{0.02}$  intermetallic compound, Mater. Sci. Eng. B 166 (1) (2010) 99-103. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.10.021>
- [52] 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 (12) (2012) 124915. <https://doi.org/10.1063/1.4772605>
- [53] J. Yang, G. P. Meisner, L. Chen, Strain field fluctuation effects on lattice thermal conductivity of ZrNiSn-based thermoelectric compounds, Appl. Phys. Lett. 85 (7) (2004) 1140-1142. <https://doi.org/10.1063/1.1783022>
- [54] 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. <https://doi.org/10.1007/s10934-006-8043-0>
- [55] H. Lee, D. Vashaee, D. Z. Wang, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, Gang Chen, Effects of nanoscale porosity on thermoelectric properties of SiGe, J. Appl. Phys. 107 (9) (2010) 094308. <https://doi.org/10.1063/1.3388076>
- [56] A. Banerjee, R. Gupta, K. Balani, Non-monotonic lattice parameter variation in ball-milled ceria, J. Mater. Sci. 50 (2015) 6349-6358. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9182-y>
- [57] M. A. Hassan, E. V. Chernyshova, E. Argunov, A. Khanina, D. Karpenkov, M. Seredina, F. Bochkanov, S. K. Elshamndy, M. V. Gorshenkov, A. Voronin, V. V. Khovaylo, Thermoelectric Properties of  $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$  double-half Heusler alloys, Phys. Scr. 98 (2023) 085913. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ace1ad>

**Основные результаты работы представлены в статьях, опубликованных в журналах из перечня WOS/SCOPUS/BAK**

- 1- **M. A. Hassan**, A. El-Khouly, E. M. Elsehly, Eman N. Almutib, Samah K. Elshamndy, I. Serhienko, E. V. Argunov, A. Sedegov, D. Karpenkov, D. Pashkova, M. Gorshenkov, A. Novitskii, A. Voronin, V. Kostishyn, V. Khovaylo, A.M. Adam, Transport and thermoelectric properties of melt spinning synthesized  $M_2FeNiSb_2$  (M= Ti, Hf) double half Heusler alloys, Mater. Res. Bull. 164 (2023) 112246. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112246>
- 2- **M. A. Hassan**, E. V. Chernyshova, E. Argunov, A. Khanina, D. Karpenkov, M. Seredina, F. Bochkanov, S. K. Elshamndy, M. V. Gorshenkov, A. Voronin, V. V. Khovaylo, Thermoelectric Properties of  $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$  double-half Heusler alloys, Phys. Scr. 98 (2023) 085913. <https://doi.org/10.1088/1402-4896/ace1ad>