

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

На правах рукописи

Хассан Мохамед Асран Мохамед

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА

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 – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	15
1.1 Понятия и эффекты термоэлектричества	15
1.1.1 Эффект Зеебека.....	15
1.1.2 Эффект Пельтье	16
1.1.3 Эффект Томсона.....	17
1.1.4 Соотношение Кельвина	18
1.2 Параметры термоэлектрической эффективности	18
1.2.1 Электропроводность.....	18
1.2.2 Коэффициент Зеебека	20
1.2.3 Теплопроводность	20
1.2.3.1 Решеточная (фононная) теплопроводность.....	21
1.2.3.2 Электронная составляющая теплопроводности.....	22
1.2.4 Термоэлектрическая добротность (zT).....	22
1.3 Основные критерии выбора материалов	24
1.4 Обзор существующих термоэлектрических материалов	25
1.5 Термоэлектрические генераторы и принцип их работы	26
1.6 Сплавы Гейслера	27
1.7 Понятие о двойных половинных сплавах Гейслера	28
1.8 Влияние структурных дефектов на термоэлектрические свойства	29
1.8.1 Легирование.....	30
1.8.2 Концепция фононное стекло-электронный кристалл.....	30
1.8.3 Инженерия зонной структуры.....	30
1.8.4 Создание дополнительных границ зерен.....	31

1.9 Обзор современных двойных полуметаллических сплавов Гейслера	31
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ	34
2.1 Методы синтеза	34
2.1.1 Дуговая плавка	35
2.1.2 Индукционная плавка.....	36
2.1.3 Спиннингования расплава.....	37
2.1.4 Механический помол (МП)	38
2.1.5 Искровое плазменное спекание	39
2.1.6 Термическая обработка	41
2.1.7 Полировка и шлифовка	42
2.1.7.1 Шлифовка материала	42
2.1.7.2 Полировка.....	43
2.2 Характеристика образцов	43
2.2.1 Дифракция рентгеновских лучей	43
2.2.2 Сканирующий электронный микроскоп; принцип работы для изучения морфологии поверхности.....	44
2.2.3 Рентгеноспектральный анализ (РСА); принцип работы для композиционного анализа	48
2.2.4 Дисперсионная рентгеновская спектроскопия по длине волны (ДРСДВ); принцип работы для элементного анализа.....	49
2.3 Измерения параметров термоэлектрической эффективности	51
2.3.1 Процесс измерения теплопроводности.....	51
2.3.2 Метод четырех зондов	53
2.3.2.1 Подготовка образца для метода четырех зондов	53
2.3.2.2 Лабораторная установка, используемая для реализации четырехзондового метода, и принцип ее работы.....	53
ГЛАВА 3. ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $M_2FeNiSb_2$, ГДЕ – ($M=Hf;Ti$) , СИНТЕНЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СПИННИНГАВАНИЯ РАСПЛАВА	56

3.1 Введение	56
3.2 Процесс получения образцов.....	56
3.3 Интерпретация полученных результатов	57
3.3.1 Структурные исследования	57
3.3.2 Электрофизические свойства	59
3.3.3 Теплофизические свойства и значение zT	62
Выводы по главе 3.....	64
ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ТИТАНОМ НА ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $Hf_2FeNiSb_2$	65
4.1 Введение	65
4.2 Процесс получения образцов.....	65
4.3 Интерпретация полученных результатов	66
4.3.1 Структурные исследования	66
4.3.2 Термоэлектрические свойства.....	69
4.3.3 Теплофизические свойства и добротность zT	72
4.4 Выводы по главе 4	75
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_2$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИНДИЕМ	76
5.1 Введение	76
5.2 Процесс получения образцов.....	76
5.3 Интерпретация полученных результатов	77
5.3.1 Структурные исследования	77
5.3.2 Термоэлектрические характеристики	82
5.3.3 Тепловые свойства и значение zT	84
5.4 Выводы по главе 5	87

ВЫВОДЫ.....	88
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	90

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ТЭ	Термоэлектрический
zT	Термоэлектрическая добротность
ЭДС	Электродвижущая сила
ТЭГ	Термоэлектрические генераторы
ПГ	Сплавы полу-Гейслера
ДСГ	Двойные сплавы Гейслера
PF	Фактор мощности
КВЭЛ	Количество валентных электронов
ИПС	Искровое плазменное спекание
ГП	Горячее прессование
РФА	Рентгенофазовый анализ
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ТЭМ	Трансмиссионная электронная микроскопия
ЭЛТ	Катодно-лучевая трубка
РСА	Рентгеноспектральный анализ
МКА	Многоканальный анализатор
ДРСДВ	Дисперсионная рентгеновская спектроскопия по длине волны
СР	Спиннингование расплава
МП	Механический помол

ВВЕДЕНИЕ

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 (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 $zT = S^2\sigma T/k$,

где S - коэффициент Зеебека, (В/К);

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

k – теплопроводность, ($\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$);

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 $^{-1}$ \cdot 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 $\text{FeV}_{0,64-x}\text{Nb}_x\text{Hf}_{0,16}\text{Ti}_{0,2}\text{Sb}$.

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 $X_2Y'Y''Z_2$, где X, Y' и Y'' являются переходными металлами, а Z представляет элементы р-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 (PCA);
- 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 высокоеффективным и быстрым подходом для получения наноструктурированных однофазных образцов двойных сплавов Гейслера $M_2FeNiSb_2$ где - ($M = Ti, Hf$).

Показано, что полученные методом спиннингования расплава двойные сплавы Гейслера $M_2FeNiSb_2$ где - ($M = Ti, Hf$) 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 влияния методов синтеза на термоэлектрические свойства двойных сплавов Гейслера $Hf_{1.75}Ti_{0.25}FeNiSb_2$, легированных индием. Сравнительное изучение термоэлектрических свойств сплавов $Hf_{1.75}Ti_{0.25}FeNiSb_{2-y}In_y$ где - ($y = 0.05; 0.1$), полученных методом спиннингования

расплава и методом механического помола, показало значительное снижение теплопроводности образцов, синтезированных методом механического помола, что обусловлено наличию в них большего числа пор по сравнению с образцами, полученными методом спиннингования расплава. Для сплава номинального состава $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,9}In_{0,1}$ 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 спиннингования 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 спиннингования 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 σ 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 спиннингования 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 спиннингования расплава ($zT = 0,28$).

Достоверность результатов работы

Достоверность полученных результатов гарантируется воспроизводимостью данных экспериментов, использованием современного аналитического оборудования и стандартизованных 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);
- 6th 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 $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$ 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 7 таблиц и 39 рисунков.

Благодарности

Автор ценит возможность обучения в Российской Федерации, обеспеченную аспирантурой, финансируемой Египтом и Россией, и благодарит Египетское культурное бюро в Москве, особенно профессора Эльсергани, за поддержку. Благодарность также адресована коллективу НОЦ энергоэффективности МИСИС, научному руководителю профессору В.В. Ховайло и коллегам за помощь в исследованиях. Автор выражает признательность коллегам и семье за вдохновение и поддержку во время написания диссертации.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Понятия и эффекты термоэлектричества

1.1.1 Эффект Зеебека

Эффект Зеебека, открытый немецким физиком Томасом Иоганном Зеебеком в 1821 году, является основой в области термоэлектричества [42]. Это явление, наблюдаемое в проводящих материалах, описывает возникновение электродвижущей силы (ЭС) при наличии градиента температуры в материале. Понимание эффекта Зеебека имеет решающее значение для разработки термоэлектрических материалов и устройств. Эффект Зеебека основан на взаимодействии между носителями заряда (электронами или дырками) и колебаниями решетки (фононами) в проводящем материале. Когда один конец материала нагревается, а другой охлаждается, носители заряда диффундируют от горячего конца к холодному, создавая потенциал напряжения.

Принципиальная схема возникновения разности потенциалов показана на рисунке 1.1. Зависимость между разностью потенциалов и температурой является величиной, называемой коэффициентом Зеебека, или термоЭДС. Данный коэффициент может быть описан выражением (1.1)

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

Где S_{AB} - коэффициент Зеебека, В/К;

ΔV - разность напряжений, В;

ΔT - разность температур между горячей и холодной сторонами спая, К.

Коэффициент ТермЭДС измеряется в единицах В/К и имеет низкую величину в металлических системах (несколько мкВ/К) и на порядки больше в полупроводниках (несколько сотен мкВ/К) [43]. Для увеличения эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую, требуется высокий коэффициент Зеебека как у полупроводниковых материалов п-типа, так и у материалов р-типа проводимости. Знак напряжения указывает на принадлежность материала к п- или р-типу, что определяется наличием отрицательных (электронов) или положительных (дырок) носителей заряда, которые диффундируют в материале, создавая эффект Зеебека.

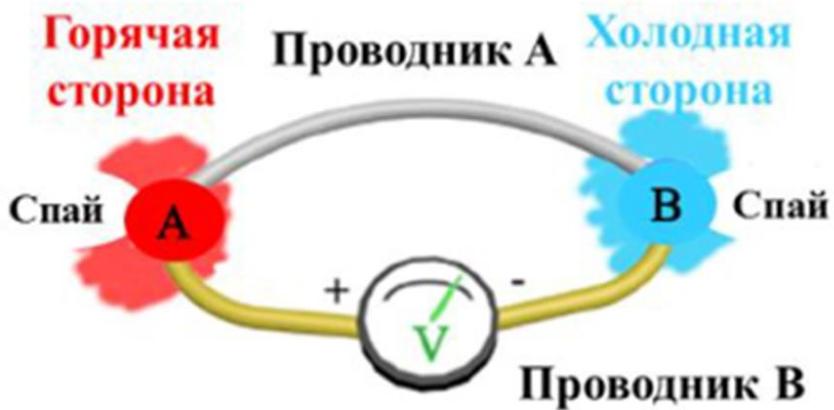


Рисунок 1.1 – Схематичное изображение эффектов Зеебека и Пельтье

1.1.2 Эффект Пельтье

Эффект Пельтье, названный в честь французского физика Жана Шарля Атаназа Пельтье — это термоэлектрическое явление, описывающее поглощение или выделение тепла на стыке двух разнородных проводящих материалов при прохождении через него электрического тока. Обратный эффекту Зеебека, открытый в 1834 году, является эффект Пельтье, который играет важнейшую роль в термоэлектрических системах охлаждения и нагрева [44].

В основе эффекта Пельтье лежит перенос тепла через спай между двумя материалами с разными коэффициентами Зеебека, как показано на рисунке 1.2. Когда через спай проходит электрический ток, тепло либо поглощается, либо выделяется, в зависимости от направления протекания тока. Эффективность устройства Пельтье характеризуется его коэффициентом полезного действия (КПД), который представляет собой отношение поглощенного или выделенного тепла к потребляемой электрической мощности. Достижение высокого КПД имеет решающее значение для практической работы устройств Пельтье, особенно в таких областях, как охлаждение и контроль температуры [45]. Коэффициент Пельтье (Π_{ab}) пары материалов (материал a и материал b) на переходе определяется как плотность теплового потока (q), деленная на плотность приложенного тока (j). Он может быть описан как:

$$\Pi_{ab} = \Pi_a - \Pi_b = \frac{q}{j} \quad (1.2)$$

Где Π_a (Π_b) - коэффициент Пельтье материала a (b).

С точки зрения физики твердого тела очевидно, что химический потенциал меняется в зависимости от положения, когда прикладывается электрическое напряжение. Это напряжение

заставляет носители заряда перемещаться от стороны с более высоким химическим потенциалом к стороне с более низким химическим потенциалом. В результате одна поверхность материала будет охлаждаться, а другая - нагреваться.

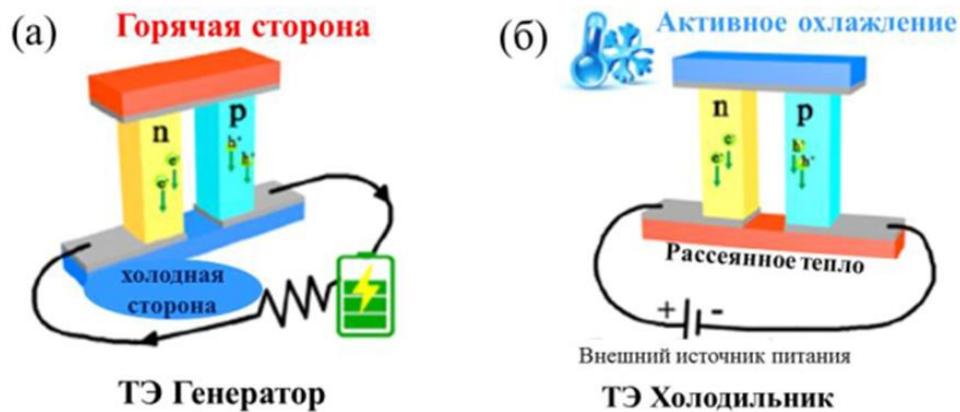


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение (а) термоэлектрического генератора и (б) термоэлектрического холодильника.

1.1.3 Эффект Томсона

Эффект Томсона, названный в честь Уильяма Томсона (lorda Кельвина) - это термоэлектрическое явление, описывающее нагрев или охлаждение проводника, по которому течет электрический ток, при наличии градиента температуры по его длине [46]. Открытый в середине XIX века, эффект Томсона является малоизвестным, но важным аспектом термоэлектричества, способствующим как фундаментальному пониманию, так и практическому применению. Эффект Томсона основан на идее, что в дополнение к эффекту Зеебека тепло либо поглощается, либо выделяется, когда носители заряда движутся в градиенте температуры. В отличие от эффекта Пельтье, эффект Томсона связан с основной массой проводника, а не с переходом частиц. Явление характеризуется коэффициентом Томсона (α) (B/K) - свойством материала, представляющим собой скорость поглощения или выделения тепла на единицу тока [42], которое описывается следующей формулой:

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{J \Delta T} \quad (1.3)$$

Где J - плотность тока на единицу объема, проходящего через однородный проводник, A/m^2 ;

Q - тепловой поток, проходящий через проводник между двумя точками с градиентом температуры.

1.1.4 Соотношение Кельвина

Соотношение Кельвина, названное в честь знаменитого физика Уильяма Томсона (lorda Кельвина), является фундаментальной связью между термоэлектрическими явлениями - эффектом Зеебека, эффектом Пельтье и эффектом Томсона [46]. Это соотношение дает краткое математическое выражение, которое связывает эти явления, образуя важнейший мост в понимании термоэлектрических процессов.

Математически соотношение Кельвина выражается следующей формулой:

$$S = \frac{\pi \alpha T}{2 \rho} \quad (1.4)$$

Где T - абсолютная температура, К;

ρ - удельное электрическое сопротивление, Ом·м.

Соотношение Кельвина особенно важно для термоэлектрических исследований, поскольку оно обеспечивает прямую связь между транспортными свойствами (коэффициентом Зеебека) и внутренними характеристиками материала (коэффициентом Томсона и удельным электрическим сопротивлением). Исследователи часто используют это соотношение, чтобы получить представление о термоэлектрическом потенциале различных материалов и адаптировать их свойства для конкретных приложений [6].

1.2 Параметры термоэлектрической эффективности

1.2.1 Электропроводность

Электропроводность - это фундаментальное свойство материалов, определяющее их способность проводить электрический ток. Это свойство играет важную роль в различных областях, включая электронику, материаловедение и энергетику. Электропроводность (σ) - это мера того, насколько хорошо материал проводит электрический ток. Она определяется как обратная величина удельного сопротивления (ρ) и измеряется в сименсах на метр (S/m) или его эквиваленте, обратном метру и ому (Ом $^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$) [48].

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu \quad (1.5)$$

Где n - концентрация носителей заряда, см^{-3} ;

e - элементарный заряд (кулоновский), Кл.

Подвижность носителей заряда, указанная в последней формуле, характеризует скорость, приобретаемую свободными носителями заряда в электрическом поле через полупроводник. Данная величина зависит от механизмов рассеяния носителей заряда и определяется по формуле:

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*} \quad (1.6)$$

Где τ - время жизни заряда, с;

m^* - эффективная масса носителя заряда.

Электропроводность полупроводников существенно зависит от подвижности носителей заряда, а также при увеличении эффективной массы электрона или дырки электропроводность соответственно уменьшается.

Для образования свободных носителей заряда в полупроводнике необходима некоторая энергия, называемая энергией активации, которая указывает на минимальную кинетическую энергию электронов для перехода их в зону проводимости.

Связь между электропроводностью (σ) и температурой (T) в полупроводниках, часто описывается уравнением Аррениуса. Это уравнение основано на предположении, что доминирующий механизм рассеяния носителей заряда связан с термической активацией через энергетические барьеры [49]. Уравнение Аррениуса имеет вид:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad (1.7)$$

Где σ_0 - предэкспоненциальный коэффициент, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$;

k_b - постоянная Больцмана (Дж/К).

Это выражение показывает экспоненциальное уменьшение проводимости с ростом температуры, а E_a представляет собой энергетический барьер, который должны преодолеть носители заряда для участия в электропроводности. Кроме того, оно имеет фундаментальное значение для

понимания поведения полупроводников при изменении температуры, а энергия активации является ключевым параметром, характеризующим температурную зависимость электропроводности.

1.2.2 Коэффициент Зеебека

Коэффициент Зеебека, также известный как термоЭДС, - это фундаментальное термоэлектрическое свойство, количественно определяющее связь между градиентом температуры и электрическим напряжением, возникающим в материале. Названный в честь немецкого физика Томаса Иоганна Зеебека, открывшего это явление в 1821 году[42], коэффициент Зеебека является важнейшим параметром в термоэлектрических устройствах.

Связь между коэффициентом Зеебека (S) и электропроводностью (σ) в полупроводниках является важнейшим аспектом термоэлектрических материалов и устройств. Эта связь регулируется фундаментальными транспортными свойствами и часто выражается через соотношение Мотта [50], давая представление о термоэлектрическом поведении материалов.

$$S = -\frac{\pi^2 k_b^2 T}{3e} \frac{1}{ne\mu + re\mu} \quad (1.8)$$

Где r - концентрация дырок, см^{-3} .

Это соотношение подчеркивает обратную зависимость между коэффициентом Зеебека и концентрацией носителей, подчеркивая, что материалы с высокой концентрацией носителей, как правило, имеют более низкий коэффициент Зеебека. В контексте термоэлектрических материалов часто приходится искать компромисс между высокой электропроводностью и достаточно большим коэффициентом Зеебека, чтобы максимизировать эффективность термоэлектрических устройств. Материалы с балансом между этими свойствами желательны для применения в энергетике и термоэлектрическом охлаждении.

1.2.3 Теплопроводность

Общая теплопроводность (κ) в полупроводниках означает способность полупроводникового материала проводить тепло с учетом вклада электронных и решеточных механизмов переноса тепла [51]. Это важнейший параметр для понимания тепловых характеристик полупроводников, влияющий на различные области применения - от электронных устройств до термоэлектрических материалов.

Общая теплопроводность (κ) в полупроводниках может быть выражена суммой электронной теплопроводности ($\kappa_{эл}$) и решеточной (фононной) теплопроводности ($\kappa_{реш}$):

$$\kappa = \kappa_{эл} + \kappa_{реш} \quad (1.9)$$

Где $\kappa_{эл}$ – электронная составляющая теплопроводности, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$;

$\kappa_{реш}$ – решеточная составляющая теплопроводности, $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$.

Электронная составляющая теплопроводности связана с электропроводностью (σ) и коэффициентом Зеебека (S) через закон Видеманна-Франца [42]:

$$\kappa_{эл} = \sigma L T \quad (1.10)$$

Где L - число Лоренца ($\text{Вт}\cdot\text{Ом}\cdot\text{К}^{-2}$).

Число Лоренца (L) - это константа, связывающая отношение теплопроводности и электропроводности в материале. Его часто выражают в терминах фундаментальных физических констант. Число Лоренца можно рассчитать по следующей формуле [52]:

$$L = \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \quad (1.11)$$

При этом часто используется экспериментальный численный расчет, впервые предложенный Кимом и др., в котором число Лоренца L равно 10^8 . Выражается формулой (1.12) [53].

$$L = 1.5 + \exp\left(-\frac{|S|}{116}\right) \quad (1.12)$$

1.2.3.1 Решеточная (фононная) теплопроводность

Решеточная теплопроводность ($\kappa_{реш}$) в полупроводниках обозначает часть общей теплопроводности, связанную с передачей тепла колебаниями решетки или фононами. Она определяет способность кристаллической решетки проводить тепло за счет движения атомов и является ключевым параметром для понимания и оптимизации тепловых характеристик полупроводниковых материалов.

Теплопроводность решетки ($\kappa_{реш}$) в полупроводниках часто рассчитывается с помощью модели Дебая или других моделей переноса фононов [54]. Модель Дебая выражается следующим образом:

$$\kappa_{\text{реш}} = \frac{1}{3} C_v v_{ph} l \quad (1.13)$$

Где C_v - теплоемкость на единицу объема при постоянном объеме, Дж/(м³.К);

v_{ph} - групповая скорость фононов, м/с;

l - средний свободный пробег фононов, м.

Средний свободный пробег фонона (l) представляет собой среднее расстояние, проходимое фононом между актами рассеяния. Это критический параметр, определяющий теплопроводность решетки.

Групповая скорость фонона (v_{ph}) - это свойство колебаний решетки или фононов в кристаллической решетке, т.е. скорость, с которой энергия фонона проходит через материал..

$$v_{ph} = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\partial \omega}{\partial k} \right) \quad (1.14)$$

Где \hbar - приведенная постоянная Планка, Дж·с;

ω - угловая частота фонона, рад/с;

k - волновой вектор.

В контексте полупроводников понимание групповой скорости фононов важно для анализа теплопроводности. Формула для групповой скорости фононов часто выводится в рамках динамики решетки, и она может меняться в зависимости от конкретной кристаллической структуры [55].

1.2.3.2 Электронная составляющая теплопроводности

Электронная теплопроводность (κ_e) обусловлена переносом тепла носителями заряда в кристаллических решетках полупроводников, в отличие от решеточной теплопроводности, которая связана с переносом фононов. Определение κ_e имеет решающее значение для оценки тепловых характеристик полупроводников в электронных устройствах и термоэлектрических приложениях. Электронная теплопроводность обычно рассчитывается с помощью закона Видеманна-Франца, упомянутого ранее в уравнении (1.10).

1.2.4 Термоэлектрическая добротность (zT)

Термоэлектрическая эффективность (добротность) фигурирует как главный показатель, применяемый для оценки эффективности термоэлектрического материала в процессе преобразования тепловой энергии в электрическую и обратно. Для полупроводников zT играет

решающую роль в определении потенциала материала для различных термоэлектрических целей, таких как генерация электроэнергии и охлаждение [29]. Термоэлектрическая добротность (zT) рассчитывается по формуле (1.20):

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

Существуют факторы, которые непосредственно влияют на величину термоэлектрической добротности zT , например, для повышения эффективности термоэлектрической работы требуется высокая электропроводность. Данный параметр обеспечивает эффективный перенос носителей заряда. Кроме того, применение новых стратегий легирования, концентрация носителей заряда и разработка материалов влияют на электропроводность и, в свою очередь, на величину zT .

Дополнительное влияние оказывает коэффициент Зеебека (S), играющий важную роль в максимизации термоэлектрического напряжения в ответ на градиент температуры. Выбор материала, уровень легирования и температура сильно влияют на S .

Кроме того, на термоэлектрический коэффициент сильно влияют структурные дефекты. Например, точечные дефекты, дислокации и границы зерен. Они обычно выступают в качестве центров рассеяния носителей заряда. Этот механизм рассеяния может значительно снизить подвижность носителей заряда (μ), влияя на электропроводность (σ). Снижение μ из-за структурных дефектов может привести к уменьшению zT . Дефекты также влияют на теплопроводность решетки ($\kappa_{\text{реш}}$). Точечные дефекты, например, нарушают регулярную структуру решетки, что приводит к усилению рассеяния фононов. Такое уменьшение может быть полезно для термоэлектрических материалов, поскольку снижает теплопроводность (κ) в формуле zT [56].

Что касается влияния структурных дефектов на коэффициент Зеебека, то некоторые типы дефектов могут вносить положительный вклад в коэффициент Зеебека (S), член в формуле zT , который представляет собой способность материала генерировать напряжение от градиента температуры. Сложные зонные структуры, возникающие из-за дефектов, могут увеличивать коэффициент Зеебека, что приводит к повышению термоэлектрической эффективности [57].

Что касается роли легирования в оптимизации zT , то введение дефектов в кристаллическую решетку может изменять структуру электронных состояний, влияя как на электрические, так и на теплотранспортные свойства. Легирование может быть мощным инструментом для улучшения термоэлектрических характеристик материалов [58].

Было обнаружено, что металлы обладают высокой проводимостью и низким коэффициентом Зеебека, в то время как изоляторы имеют высокий коэффициент Зеебека и низкую проводимость, что обусловлено разницей в концентрации носителей. Таким образом, и металлы, и изоляторы обычно не подходят для термоэлектрических приложений, поскольку их zT слишком низки. Концентрация носителей в хороших термоэлектрических материалах обычно находится в диапазоне $10^{19}\sim10^{21} \text{ см}^{-3}$. Обычно это диапазон сильно легированных полупроводников [59], как показано на рисунке. 1.3.

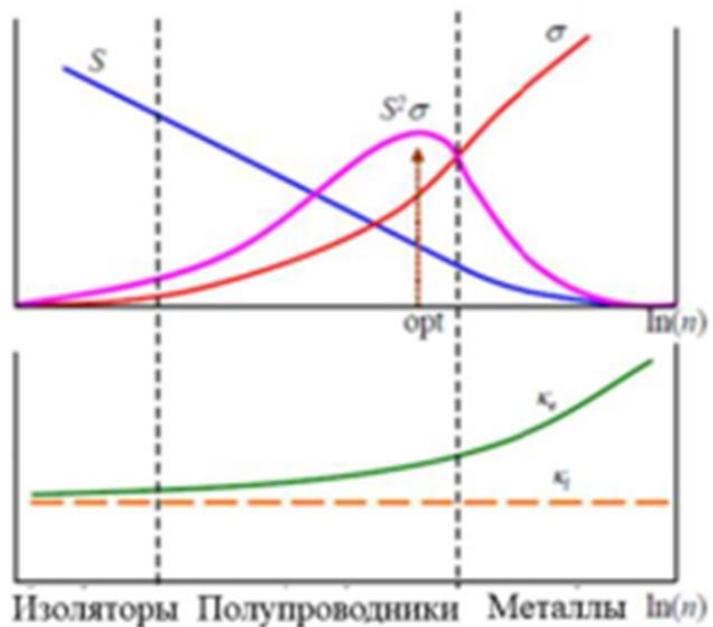


Рисунок 1.3 – Концентрационные зависимости коэффициента Зеебека, электропроводности и теплопроводности для металлов, изоляторов и полупроводников

1.3 Основные критерии выбора материалов

При изучении материалов, которые могут использоваться для термоэлектрических генераторов или преобразователей, важно учитывать несколько факторов при их выборе. Анализ научных работ показывает, что в последние два десятилетия удалено особое внимание разработке различных термоэлектрических сплавов и систем. Адаптация существующих материалов и введение новых категорий привело к росту значений термоэлектрической добротности (zT), обеспечивая их высокую функциональность в широком спектре температур. При разработке термоэлектрических материалов для генераторов и преобразователей важно учитывать следующие критерии:

- Применимость для промышленного производства.

- Оптимальные термоэлектрические характеристики для заданных температурных режимов.
- Термическая и химическая стабильность, а также подходящие механические свойства.

1.4 Обзор существующих термоэлектрических материалов

Термоэлектрические материалы вызвали значительный интерес в последние годы благодаря своему потенциалу преобразования отработанного тепла в ценную электрическую энергию и наоборот. Здесь будут рассмотрены различные категории термоэлектрических материалов, в частности сплавы, и непосредственно их свойства, преимущества и недостатки.

Сплавы теллурида висмута (Bi_2Te_3) являются хорошо зарекомендовавшими себя термоэлектрическими материалами, особенно для применения при температурах, близких к комнатным. Эти сплавы широко используются в коммерческих термоэлектрических устройствах, таких как охладители Пельтье и электрогенераторы. Однако их оптимальные характеристики лежат в узком диапазоне температур, что делает их менее подходящими для высокотемпературных приложений [42].

Что касается сплавов теллурида свинца (PbTe), то они демонстрируют высокую термоэлектрическую эффективность, особенно при повышенных температурах. Кроме того, они обладают хорошей механической стабильностью, что обеспечивает простоту изготовления. К сожалению, существует серьезная проблема уровня их токсичности, а также негативного влияния на здоровье из-за использования свинца. Еще один момент касается их нестабильности при высоких температурах, так как они могут подвергаться окислению в диапазоне высоких температур [60].

Сплавы типа CoSb_3 демонстрируют хорошую термическую стабильность, что делает их пригодными для высокотемпературных применений. Кроме того, эти сплавы рассматриваются для автомобильных систем рекуперации отработанного тепла. Тем не менее, синтез скучтерудитов осложнен и часто включает множество этапов, а некоторые их составы могут включать дорогостоящие элементы, что влияет на общую стоимость их производства [61].

Сплавы Полу-Гейслера предлагают широкий диапазон составов, что позволяет оптимизировать термоэлектрические свойства. Кроме того, эти сплавы подходят для применения в умеренных температурных диапазонах. Тем не менее, их зонная структура может быть сложной, что делает теоретические предсказания трудными. Кроме того, некоторые из составов полу-Гейслеров могут быть нестабильными и осложнять этапы синтеза [62].

1.5 Термоэлектрические генераторы и принцип их работы

Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) состоят из ряда последовательно соединенных термобатарей, каждая из которых, в свою очередь, представляет собой массив из нескольких последовательно соединенных термопар. Термопара представляет собой соединение полупроводника p-типа и n-типа. Они соединены проводящим материалом и имеют форму открытого квадрата. Затем эти термопары соединяются последовательно. Этот ряд называется термобатареей. Когда одна сторона термобатареи подвергается воздействию температуры, отличной от температуры другой стороны, возникает явление, известное как температурный градиент. Такой градиент вызывает появление электродвижущей силы, которая порождает электрический ток между полюсами. Установка, показанная на рисунке 1.4, служит для демонстрации этого процесса [63].

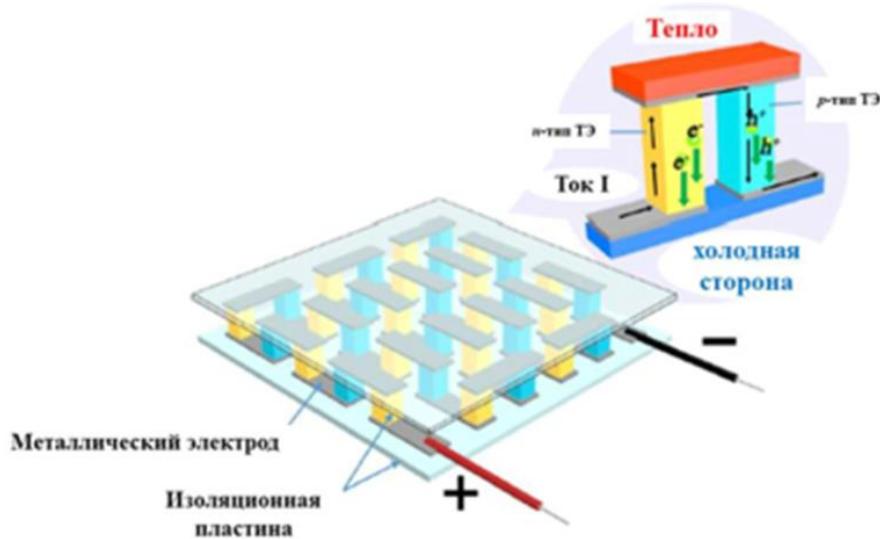


Рисунок 1.4 – Схематическое изображение термоэлектрического модуля, а также подробное устройство термоэлектрической пары в данном модуле.

Эффективность преобразования термоэлектрического генератора (η) описывается следующей формулой

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

Где, T_h - температура горячей стороны, К;

T_c - температура холодной стороны, К.

1.6 Сплавы Гейслера

Сплавы Гейслера - это интерметаллические соединения с химической формулой XYZ, где X и Y - переходные металлы, а Z - элемент основной группы (см. рисунок 1.5). Кристаллическая структура сплавов Гейслера может быть различной, но часто встречаются такие структуры, как L₂₁ или частично разупорядоченная структура типа B2. Эти сплавы обладают уникальными физическими и химическими свойствами, что делает их пригодными для различных применений, включая термоэлектрические устройства.

X ₂ YZ Сплавы Гейслера																	
H 2.20	Li 0.98	Be 1.57			B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98					He			
Na 0.93	Mg 1.31				Al 1.81	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16								
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																
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27	
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30	

Рисунок 1.5 – Периодическая таблица элементов с возможными комбинациями сплавов Гейслера

Сплавы Гейслера в последнее время демонстрируют большие перспективы в качестве термоэлектрических материалов. Данные соединения изготавливаются из недорогих, легких по весу и экологически чистых элементов. Они стабильны при высоких температурах и имеют изначально высокие коэффициенты мощности, PF , где $PF = S^2\sigma$. Однако zT сплавов ПГ снижается из-за их большой теплопроводности [13,64-66], которая составляет около 10 Вт/м·К при комнатной температуре. Значительное количество исследований сплавов Гейслера были направлены на разработку методов снижения теплопроводности при сохранении оптимальных электрофизических свойств.

Кристаллическая структура сплавов Гейслера часто является кубической гранецентрированной (как показано на рисунке 1.6. Структура L₂1 является распространенной конфигурацией, в которой атомы X и Y занимают положение на гранях решетки, а атомы Z – располагаются в объеме решетки. Такая структура является причиной уникальных электронных и магнитных свойств сплавов Гейслера.

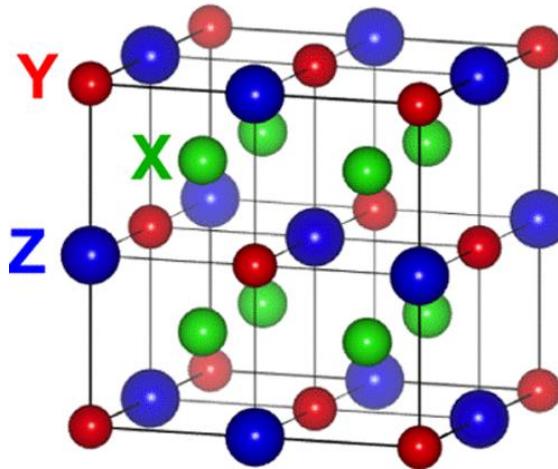


Рисунок 1.6 - Кристаллическая структура сплава Гейслера (X₂YZ): L21 структура.

1.7 Понятие о двойных половинных сплавах Гейслера

Двойные сплавы Гейслера (двойные полугейслеры) – это интерметаллические четырехкомпонентные соединения с химической формулой X₂Y'Y''Z₂, где Y' и Y'' относятся к переходным металлам. Концепция стабильности двойных полугейслеров (четырехкомпонентные соединения) заключается в подсчете валентных электронов для каждой комбинации элементов в соединении. Исходя из этой концепции, эти элементы можно выбрать исходя из валентности каждого элемента в соединении и применив правило валентного равновесия (обобщение известного 18-электронного правила для полугейслеров) [67], согласно которому суммарная валентность трех компонентов складывается в 0 для большинства стабильных соединений. Например, в Ti₂FeNiSb₂: 4 [Ti⁺⁴ s⁰d⁰] - 1 [0,5 Fe⁻² d¹⁰] - 0 [0,5 Ni⁰d¹⁰] - 3 [Sb⁻³ s²p⁶] = 0. Двойные полугейслеры почти всегда основанные на изовалентном замещении между тройными системами без уникального валентного равновесия (например, Ti_{0,5}Zr_{0,5}NiSn и Ti_{0,2}Zr_{0,8}NiSn). В результате такие сплавы часто образуют неупорядоченные растворы, которые стабилизируются под действием температуры. Однако неизовалентное замещение может привести к образованию уникального валентно-равновесного состава, что наглядно показано на рисунке 1.7.

Двойной Гейслер (кристаллическая структура которого показана на рисунке 1.7 (б) состоит из трех взаимопроникающих гранецентрированных кубических подрешеток, относящихся к пространственной группе с элементом X в позиции Вайкоффа 4a (0,0,0), элементами Y' и Y" в чередующейся позиции 4c (1/4,1/4,1/4) и элементом Z в позиции 4b (1/2 ,1/2 ,1/2).

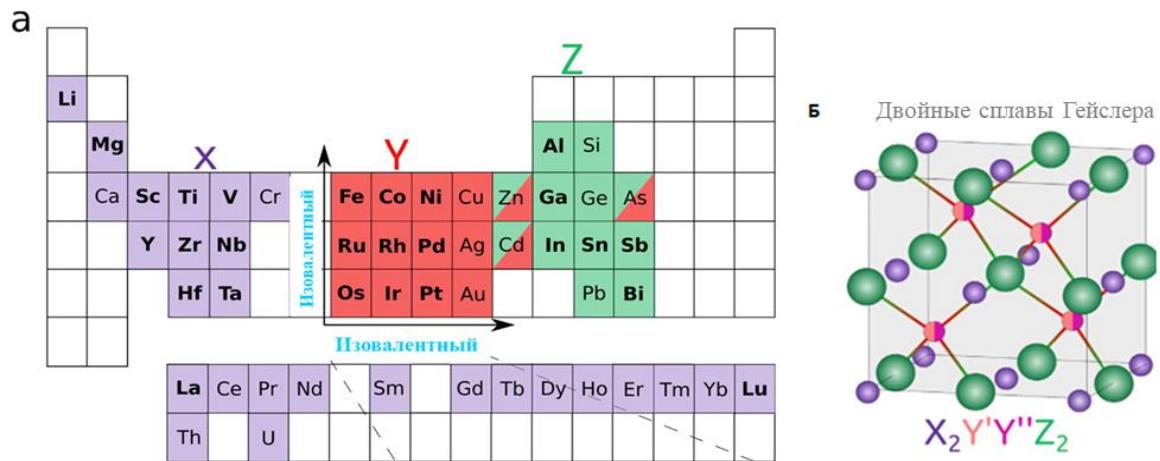


Рисунок 1.7 - (а) Цветовая схема в периодической таблице, обозначающая элементы, занимающие различные места (X (фиолетовый), Y (красный) и Z (зеленый)) в кубической структуре полу-Гейслера. (б) Кристаллическая структура двойных полугейслеров с общей формулой $X_2Y'Y''Z_2$ [68].

Одной из главных особенностей сплавов двойного Гейслера является низкое значение теплопроводности по сравнению с обычными сплавами Гейслера. Например, в случае сплава $Ti_2FeNiSb_2$, которое имеет низкие значения теплопроводности ($\kappa = 15 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$) по сравнению с $TiCoSb$ ($\kappa = 25 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$). Причиной такого поведения является наличие в сплаве механизма рассеяния, связанного с беспорядком в подрешетке Fe/Ni. Другой особенностью этих сплавов является возможность улучшения показателей за счет модификации электро- и микроструктуры посредством легирования на X- или Z-позиции, что может повлиять на концентрацию носителей заряда и их подвижность, а также на рассеяние фононов и многие другие факторы.

1.8 Влияние структурных дефектов на термоэлектрические свойства

Точечные дефекты могут существенно сказываться на оптимизации термоэлектрических свойств материалов. В случае внутренних дефектов (в отсутствие химических примесей), часто наблюдаются дефекты в виде атомов внедрения, дефектов упаковки (ионы A на узлах B) и вакансий.

Дефекты в виде атомов внедрения возникают, когда обычно незанятый участок заполняется, особый тип интерстициального дефекта, называемый "дефект Френкеля", существует, если

незанятый участок заполняется из-за миграции атома с его обычного места. Дефекты упаковки возникают, когда составляющий элемент находится в другом месте, чем ожидалось, а вакансии - когда атомы отсутствуют в занятых ими местах [69]. Образование упомянутых дефектов определяется характеристиками материала, методикой синтеза и условиями окружающей среды, в том числе температурой. Внедрение в матрицу материала точечных дефектов, таких как легирующие добавки и химические примеси, может способствовать возникновению внутренних несовершенств. Эти точечные дефекты имеют тенденцию агломерироваться в более значительные агрегаты, что может привести к формированию вакансий и плоскостных дефектов, включая границы раздела и границы зерен [70].

1.8.1 Легирование

Легирование может быть использовано для усиления рассеяния фононов, обусловленного увеличением беспорядка в кристаллической решетке. В качестве примера, легирование TiNiSn изовалентными элементами вызывает массовый беспорядок, что приводит к уменьшению теплопроводности без заметного воздействия на электронные характеристики [71]. Кроме того, состав TiNiSn может включать до 10% интерстициальную включенными атомов Ni или Cu, что приводит к дополнительному снижению теплопроводности. В контексте TiNiSn с добавлением переходных элементов, Cu действует как р-типа донант (донор), который увеличивает коэффициент производительности по мощности [72]. Очевидно, что влияние точечных дефектов требует глубокого изучения, и как правило для дальнейшего улучшения термоэлектрических свойств можно использовать комбинированные подходы, такие как легирование на разных позициях.

1.8.2 Концепция фононное стекло-электронный кристалл

Концепция «фононное стекло-электронный кристалл» направлена на предсказание и синтез полупроводников с кристаллическими структурами, обладающими эффективной передачей носителей заряда и слабыми стеклоподобными тепловыми свойствами. На практике это было реализовано путем введения локализованных колебательных мод в клеткообразные соединения. Для наблюдения резонансного с решеткой колебания, обладающего сильным эффектом рассеяния фононов, в клетчатую структуру помещают тяжелые атомы [73]. Такой подход успешно применяется в скуттерудитах и клатратах [74,75] без негативного влияния на электротранспортные свойства.

1.8.3 Инженерия зонной структуры

Показано, что легирование может влиять на тип и концентрацию доминирующих носителей заряда в зависимости от желания получить полупроводник n-типа или p-типа [70]. Это можно сделать еще одним шагом в стратегии сближения зон за счет влияния легирующих добавок на

энергетические уровни системы для выравнивания электронных состояний с целью увеличения вырождения долины в минимуме полосы проводимости или максимуме валентной полосы. Данное увеличение эффективной массы усиливает плотность состояний носителей заряда, таких как электроны или дырки, что приводит к расширению количества доступных энергетических состояний вблизи уровня Ферми [76]. Это способствует повышению величины термоэлектрического коэффициента Зеебека, тем самым улучшая термоэлектрические свойства материала [77]. В альтернативном сценарии, резонансные состояния, вызванные примесными атомами, могут вносить возмущения в плотность состояний, как было продемонстрировано на примере таллия в свинцовом теллуриде (Tl:PbTe) [78].

1.8.4 Создание дополнительных границ зерен

Важным фактором для повышения термоэлектрических характеристик и снижения теплопроводности является дополнительное рассеяние фононов на границах зерен. Оптимизация размера и морфологии границ зерен является сложной задачей, и часто требуется как макромасштабный, так и наномасштабный подход [76]. Было показано, что плотные массивы дислокаций на низкоэнергетических границах зерен в $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ успешно рассеивают среднечастотные фононы, что значительно снижает теплопроводность и повышает zT до 1,86 при 320К. Такой рост эффективности стал возможен благодаря тому, что дополнительное рассеяние фононов не оказывало большого влияния на электропроводность [79].

1.9 Обзор современных двойных полуметаллических сплавов Гейслера

Двойные сплавы Гейслера отличаются адаптируемыми электронными структурами, высокими температурами Кюри и стабильными оценками решетки, что делает их важными в секторе магнитных и энергетических материалов [80,81]. Традиционно ПГ-материалы с 18 КВЭЛ (Количество валентных электронов), такие как TiCoSb, ZrCoSb, HfCoSb, TiNiSn и ZrNiSn, считались более стабильными из-за сильной связи. Это мнение преобладало до начала 2010-х годов.

В 2015 году Huang и другие [82] обнаружили, что материалы с 19 КВЭЛ также демонстрируют хорошие ТЭ-свойства, что опровергло предположение о том, что только материалы с 18 КВЭЛ подходят для ТЭ-приложений. После 2015 года [83,84] внимание сместились на изучение материалов для ТЭ с различными КВЭЛ, включая 17, 19 и 21 КВЭЛ.

Теоретические исследования, особенно работа Jiang и др. в 2021 году [85], показали, что четырехкомпонентные материалы ПГ на основе этих КВЭЛ имеют значительный потенциал для применения в ТЭ, как в троичной, так и в четвертичной форме.

Вычислительные методы позволили идентифицировать более 50 новых четвертичных материалов Гейслера (XX'YZ). Оценка этих материалов для применения в ТЭ основана на энергии образования (E_f) и энергии выпуклого корпуса (E_{Hull}) [84]. Расстояние до выпуклого корпуса (ΔE_h) рассчитывается как $\Delta E_h = E_f - E_{\text{Hull}}$. Материалы с $\Delta E_f < 100$ мэВ/атом считаются лучшими кандидатами на создание ТЭ материалов, а материалы с $\Delta E_f < 150$ мэВ/атом также могут быть потенциально стабильными [87]. Хотя теоретические предсказания многообещающи, фактический синтез этих материалов необходим для экспериментальной реализации и подтверждения их термоэлектрических характеристик.

Что касается экспериментальных попыток синтеза материалов и оптимизации термоэлектрических свойств двойных сплавов Гейслера. Wang и др. [86] получили соединения на основе $Ti_2FeNiSb_2$, которые продемонстрировали более низкую собственную теплопроводность, что объясняется наличием фононов с меньшей групповой скоростью и неупорядоченным рассеянием, вызванным Fe/Ni. Повышенная концентрация носителей Холла при 300 К путем легирования Sn на позиции Sb в серии образцов $Ti_2FeNiSb_{2-x}Sn_x$; ($x = 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$). Была получена низкая решеточная теплопроводность около $1,95 \text{ Вт.м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Также в $Ti_{1,6}Hf_{0,4}FeNiSb_{1,7}Sn_{0,3}$ получен пиковый $zT = 0,52$ при 923 К.

Также Hasan и др. [87] сообщили об увеличении Фактора мощности для р-типа $Ti_2FeNiSb_2$ путем легирования Z-позиции оловом в качестве замены Sb. Номинальный состав был следующим $Ti_2FeNiSb_{2-x}Sn_x$; $x = (0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2)$. Коэффициент мощности значительно улучшился благодаря синергетическому эффекту увеличения эффективной массы плотности состояний и концентрации носителей заряда. Кроме того, теплопроводность решетки немного снижается, что обусловлено рассеянием фононов из-за разупорядочения решетки в результате замещения Sn на позиции Sb. Пик Термоэлектрической добротности $zT = 0,28$ получен при 973 К в $Ti_2FeNiSb_{1,8}Sn_{0,2}$, что почти в два раза выше, чем у $Ti_2FeNiSb_2$.

Другой подход к легированию, предложенный Hasan и др. [88], включает манипуляции с Y"-стороной для создания нанопреципитатов полного Гейслера (ПГ) в сплаве $Ti_2FeNiSb_2$ с двойной Гейслера. Эти нанопреципитаты ПГ значительно увеличивают рассеяние фононов, что приводит к удивительно низкой теплопроводности решетки (около $0,9 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ при 973 К). Кроме того, эти нанопреципитаты улучшают электронные транспортные свойства за счет фильтрации низкоэнергетических носителей. В результате этого метода удалось достичь $zT = 0,31$ в $Ti_2FeNi_{1,05}Sb_{0,2}$ что в 1,5 раза лучше, чем в немодифицированном $Ti_2FeNiSb_2$. Этот прорыв открывает перспективные пути для разработки высокоэффективных термоэлектрических материалов на основе ДСГ.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной главе приводится подробное описание экспериментальных методик, использованных в ходе работы над диссертацией. В первом разделе будет подробно описан процесс получения образцов, синтез которых первоначально проводился с помощью метода спиннингования или шарового размола. Затем с целью измерения свойств объемных материалов, образцы были консолидированы методом искрового плазменного спекания. В последующем разделе речь пойдет о точных измерениях. Описаны методики, использованные для исследования различных характеристик образцов, а также о конкретных экспериментальных схемах съемки. В итоге были исследованы электрические и тепловые характеристики в диапазоне температур 300-873 К. Кроме того, были проведены дополнительные исследования для изучения структуры, химического состава и термоэлектрических свойств образцов.

2.1 Методы синтеза

Сплавы двойного Гейслера обладают исключительной стабильностью и прочностью, поэтому они считаются подходящим вариантом для термоэлектрических генераторов в средне- и высокотемпературном диапазоне [85]. Тем не менее, процесс синтезирования гомогенных однофазных сплавов является сложной задачей, которая продолжает привлекать внимание в сфере научных исследований. Препятствиями на пути к получению этих сплавов являются значительные различия в температурах плавления компонентов и тенденция к формированию дефектов в кристаллической структуре. Это требует применения методов высокотемпературной обработки, включая электродуговое и индукционное плавление. Дополнительно, внедрение инновационных технологий синтеза, таких как метод быстрого охлаждения расплава, или спиннинг, способствует приданию материалам уникальных характеристик за счет охлаждения со скоростью до 10^6K/c .

Образцы сплавов $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_{2-y}\text{In}_y$ были синтезированы путем комбинирования высокочистых элементов, включая железо в форме стержней (99,99%, Sigma-Aldrich), никель в виде пластин (99,99%, Sigma-Aldrich), гафний в виде стержней (99,99%, Sigma-Aldrich) и титан также в виде стержней (99,99%, Sigma-Aldrich). Применялись варьируемые стехиометрические пропорции слитков индия (99,99%, Sigma-Aldrich) и фрагментов сурьмы (99,999%, Sigma-Aldrich). Инкорпорация индия и сурьмы в сплавы происходила посредством индукционного нагрева, который выполнялся после того, как остальные компоненты были предварительно расплавлены с использованием дуговой плавки. Поскольку сурьма и индий имеют более низкие температуры плавления - 903,6 К и 429,8 К соответственно по сравнению с остальными элементами ($T_{\text{Hf}} = 2506$

K , $T_{Ti} = 1941 K$, $T_{Fe} = 1811 K$ и $T_{Ni} = 1728 K$). Методы плавки будут подробно описаны в следующих разделах.

2.1.1 Дуговая плавка

Дуговая плавка - широко используемый метод синтеза объемных материалов с температурами плавления до 2000 К . В данной работе используются элементы (Hf, Fe, Ni, Ti) с температурой плавления $> 1773 K$, при этом методе смесь нагревается до 3773 K. Кусочки элементов высокой чистоты расплавляются в атмосфере аргона в объемные слитки с помощью индуцированной электрической дуги высокой мощности. Все элементы, используемые в данном синтезе сплавов, имеют чистоту 99,99 %, чтобы свести к минимуму содержание примесей. Камера дуговой плавки откачивается до 30 мТорр и заполняется аргоном до давления окружающей среды; аргон используется для обеспечения защитной атмосферы в процессе дуговой плавки. Для получения высоковольтной дуги обычно используется вольфрамовый электрод с водяным охлаждением. Следует отметить, что слиток, полученный после первой плавки, необходимо перевернуть и переплавить еще несколько раз, чтобы свести к минимуму неоднородность для обеспечения легирования. Установка дуговой плавки ARC-200 показана на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 - Лабораторный вид установки для дуговой плавки ARC-200

2.1.2 Индукционная плавка

Металлические сплавы могут быть получены путем индукционной плавки, которая включает в себя генерацию вихревых токов. В тех случаях, когда материалы недостаточно проводящие, чтобы генерировать вихревые токи, для облегчения процесса обычно используются проводящие графитовые тигли. Поместив металлический образец или вспомогательный графитовый тигель в центр медной катушки, через катушку пропускают переменный ток высокой частоты. Это создает высокочастотное переменное электромагнитное поле, которое, в свою очередь, индуцирует переменное электрическое поле в образце или графитовом тигле. Индуцированное электрическое поле создает сильный вихревой ток, что приводит к быстрому нагреву и плавлению образца в течение нескольких секунд. Индукционная плавка применима для плавления порошковых гранул или элементарных кусочков с низкой температурой плавления, которые обычно трудно изготовить с помощью прямой дуговой плавки.

Образцы сплавов $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_{2-y}In_y$ были синтезированы путем комбинирования высокочистых элементов, включая железо в форме стержней (99,99%, Sigma-Aldrich), никель в виде пластин (99,99%, Sigma-Aldrich), гафний в виде стержней (99,99%, Sigma-Aldrich) и титан также в виде стержней (99,99%, Sigma-Aldrich). Применялись варьируемые стехиометрические пропорции слитков индия (99,99%, Sigma-Aldrich) и фрагментов сурьмы (99,999%, Sigma-Aldrich). Инкорпорация индия и сурьмы в сплавы происходила посредством индукционного нагрева, который выполнялся после того, как остальные компоненты были предварительно расплавлены с использованием дуговой плавки.



Рисунок 2.2 – Вид индукционной печи INDUTHERM MC-20-VIBRO с полученным сплавом

2.1.3 Спиннингования расплава

Спиннингования расплава – это метод быстрого охлаждения для получения аморфных или близких к аморфным микроструктур. Тонкая струя расплавленного жидкого раствора капает на поверхность быстро вращающегося медного колеса с водяным охлаждением, что приводит к быстрому затвердеванию. Скорость охлаждения, которая может быть достигнута при вращении расплава, составляет $10^4\sim10^7$ К/с. Хотя с помощью этого метода трудно получить аморфные термоэлектрические материалы, ленты с наноразмерными характеристиками все же были получены для полу-Гейслера [91], Bi₂Te₃ [92] и Si-Ge [93].

С помощью установки для спиннингования расплава (Melt Spinner SC, Edmund Buhler, Германия) были получены ленты, как показано на Рисунке 2.3. Изломы однородно расплавленного дугой сплава загружаются в кусок кварцевой трубы, нижний конец которой вплавлен в отверстие диаметром 0,3 мм. Затем кварцевая трубка помещается прямо через центр медных катушек с водяным охлаждением и примерно на 0,02 мм выше медного барабана с водяным охлаждением. Затем скорость медного барабана (около 20 м/с) тщательно регулируется, через медные катушки пропускается переменный ток, сплав разжижается и вытекает из кварцевой трубы (под давлением аргона) на медное колесо для быстрой консолидации. Полученные ленты с наноразмерными зернами могут быть спрессованы в объемную форму методом искрового плазменного спекания (ИПС).

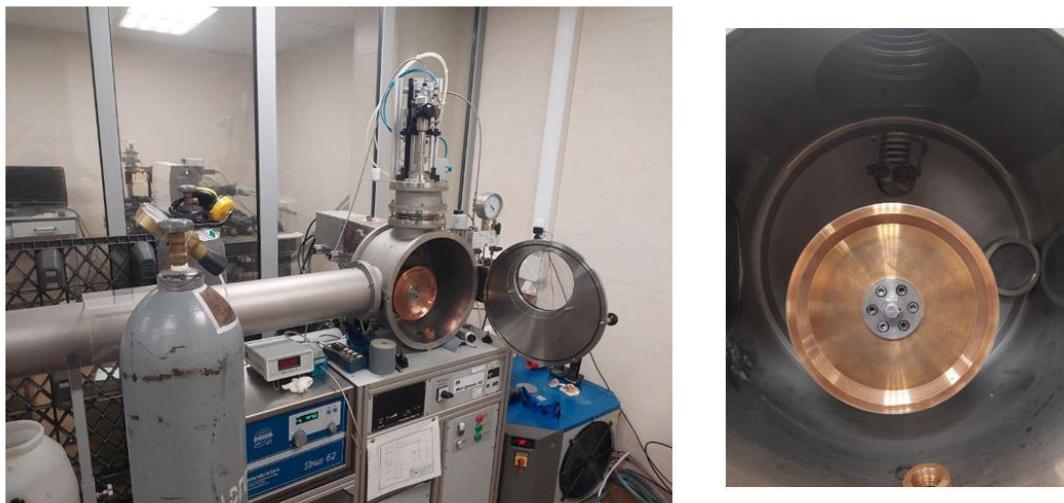


Рисунок 2.3 – Лабораторный вид установки для спиннингования расплава (Melt Spinner SC, Edmund Buhler, Германия) с крутящимся медным барабаном.

2.1.4 Механический помол (МП)

Помимо спиннингования расплава, для получения наноразмерных порошков широко используется механический помол (МП) – мощный метод механического измельчения и легирования. Материалы сосудов для механического помола и размалывающих шаров должны быть тщательно подобраны, чтобы избежать загрязнения термоэлектрических сплавов. Также широко используются поверхностно-активные вещества, чтобы избежать неравномерного легирования. Как правило, соотношение массы шаров и порошка должно составлять 2:1 и 4:1 в зависимости от состава образца.

Для начала в два одинаковых предварительно очищенных сосуда из нержавеющей стали были загружены по 10 граммов измельченного вручную порошка двойного Гейслера, каждый из которых вмещает до 45 мл и содержит несколько шариков из нержавеющей стали диаметром 10 мм каждый. Сосуды герметично закрываются в перчаточном боксе с контролируемой атмосферой аргона для предотвращения окисления продуктов во время измельчения. Затем сосуды закрепляются в пазы мельницы Pulverisette 7 premium, Fritsch, Германия (внешний вид представлен на рисунке 2.4). Принцип работы механического размольного устройства – центробежное измельчение, которое можно объяснить следующим образом: система шаровой мельницы содержит врачающийся диск, на котором располагаются два сосуда. Диск вращается в одном направлении, в то время как сосуды вращаются в противоположном направлении, тем самым создавая центробежные силы. Возникающие силы при вращении сосудов вокруг собственной оси, вместе с вращением диска давят на порошковую смесь и шары в размольном барабане.

Процесс шарового помола обычно занимает от 60 до 90 минут, а размер получаемых частиц находится в диапазоне от 100 нм до 350 нм. Затем порошок может быть консолидирован в объемную форму с помощью искрового плазменного спекания (ИПС). В процессе ИПС может произойти незначительный рост зерен.



Рисунок 2.4 – Схематическое изображение механической системы помола (линейка Pulverisette 7 premium, Fritsch, Германия).

2.1.5 Искровое плазменное спекание

Искровое плазменное спекание (ИПС), также известное как метод спекания с полевой поддержкой [94] или спекание импульсным электрическим током, является мощным методом спекания. Главная особенность ИПС заключается в том, что импульсный постоянный ток (обычно более 500 А) проходит непосредственно через графитовую матрицу и уплотненный слой порошка, поэтому тепло генерируется внутри, в отличие от традиционного горячего прессования (ГП), при котором тепло передается в слой порошка от внешнего горячего источника. Этот внутренний механизм нагрева обеспечивает очень высокую скорость нагрева или охлаждения (до 1000 К/мин); следовательно, процесс спекания обычно происходит очень быстро (в течение нескольких минут). Благодаря высокой скорости нагрева, технология ИПС способна уплотнять наноразмерные порошки, избегая при этом значительного роста зерен, который сопровождает стандартные способы компактирования. Хотя термин «искровое плазменное спекание» широко используется, он вводит в заблуждение, так как в процессе ИПС нет ни искры, ни плазмы [95]. Экспериментально подтверждено, что компактирование облегчается благодаря использованию высокого постоянного тока.

Модель (Labox 650, Sinter-Land, Япония) состоит из трех основных частей: источника питания постоянного тока, гидравлической системы сжатия и рабочей камеры, как показано на рисунке 2.5. Мелкие порошки (весом около 3 граммов) загружаются в графитовую матрицу

диаметром 13 мм и зажимаются парой графитовых пuhanсонов, как показано на рисунке 2.6. Между графитовыми пuhanсонами и уплотненным слоем порошка, помещаются тонкие графитовые фольги, чтобы избежать взаимного загрязнения образца и пuhanсона. Затем графитовый пuhanсон оборачивается несколькими слоями графитовой бумаги, чтобы минимизировать потери тепла в процессе нагрева и максимизировать скорость нагрева. Затем графитовый штамп с покрытием помещается между двумя графитовыми блоками и вставляется в верхний и нижний плунжеры из нержавеющей стали, которые приводятся в движение гидравлическим насосом. Температура спекания для двойных сплавов гейслера составляет 1023 К при скорости нагрева 30 К/мин и скорости охлаждения 50 К/мин. Процесс проводился в вакууме при использовании гидравлического давления 65 МПа в течение 15 мин, как показано на рисунке 2.7.



Рисунок 2.5 – Лабораторный вид системы ИПС Labox 650, Sinter-Land, Япония, с внутренней камерой гидравлического пресса



Рисунок 2.6 - Схематическое изображение графитовой матрицы, используемой в процессе ИПС

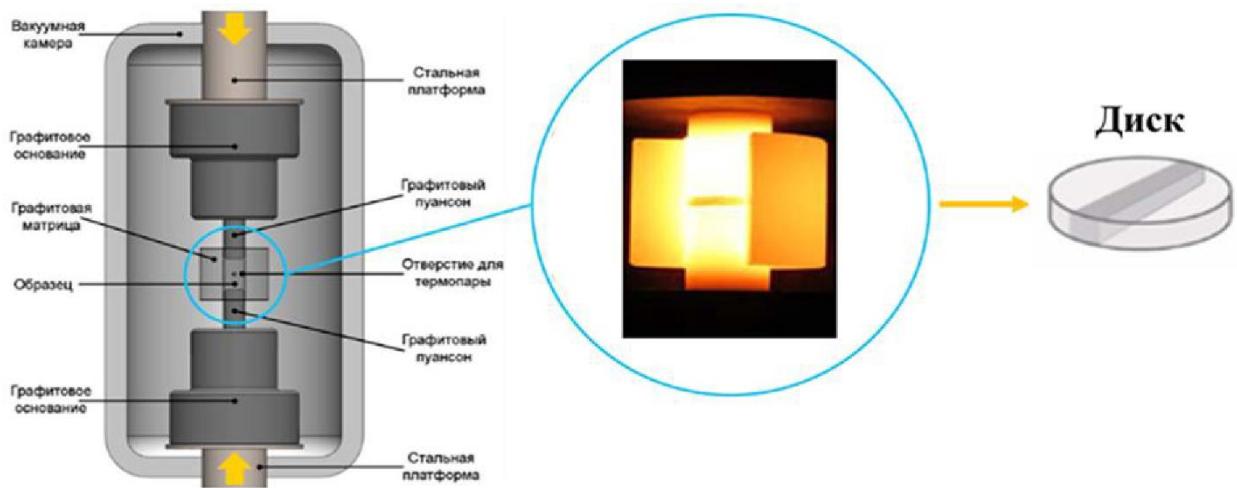


Рисунок 2.7 - Детальное изображение процесса спекания методом ИПС

2.1.6 Термическая обработка

Образцы сплавов были синтезированы путем комбинирования высокочистых элементов и их дуговой плавки с образованием предварительного сплава. Включение дополнительных элементов в сплавы осуществлялось с помощью индукционной плавки, который проводился после предварительного плавления других компонентов с помощью дуговой плавки.

Важно отметить, что для оптимизации микроструктуры и уменьшения количества примесных фаз, дискообразные образцы, сконсолидированные с помощью искрового плазменного спекания (ИПС), размещались в кварцевой трубке, создавая вакуумную атмосферу, и подвергались отжигу в

трубчатой печи Carbolite CTF 12/65/550. Внешний вид указанной печи демонстрируется на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8 - Вид трубчатой печи Carbolite CTF 12/65/550, в которой проходил отжиг.

2.1.7 Полировка и шлифовка

Для обеспечения правильной подготовки образцов к оценке микроструктуры необходимо пройти через несколько этапов. Последующими процессами являются полировка и шлифовка. Образцы должны быть строго плоскопараллельными, без каких-либо царапин, поверхность должна быть зеркальной, чтобы можно было увидеть точные характеристики микроструктуры.

2.1.7.1 Шлифовка материала

Учитывая, насколько тщательно должен быть обработан образец, крайне важно точно соблюдать каждый этап процесса подготовки. Образец не должен содержать никаких дефектов, которые могут проявиться на поверхности, например царапин или пятен. Первоначальная плоская поверхность создается на этапе грубой шлифовки, который должен быть завершен перед переходом к процессу полировки. Грубая шлифовка может проводиться при погружении в воду с помощью наждачной бумаги. Конечная цель заключается в том, чтобы поверхность была ровной и без следов рельефа бумаги.

2.1.7.2 Полировка

Перед началом процедуры полирования необходимо тщательно очистить и высушить образец, чтобы обеспечить оптимальные результаты. Полирование обычно проводится с использованием тканевого круга, импрегнированного алмазной пастой, в процессе которого образец внимательно обрабатывается до получения отражающей поверхности. Для достижения этого высокого уровня отделки используется полировальная машина Metapol-160E, демонстрируемая на рисунке 2.9.



Рисунок 2.9 - Шлифовально-полировальный станок Metapol-160E.

2.2 Характеристика образцов

2.2.1 Дифракция рентгеновских лучей

Порошковая рентгеновская дифракция (РФА) используется для идентификации кристаллических фаз и отслеживания изменений постоянной решетки в зависимости от уровня легирования. Кусок сплава разбивают молотком и вручную измельчают в порошок микронного размера с помощью ступки и пестика. Полученные порошки рассыпают на монокристаллической подложке, которая используется для минимизации фоновых сигналов. Измерения рентгеновской дифракции (РФА) проводились на порошковых образцах при комнатной температуре на дифрактометре Miniflex 600-2 (Rigaku, Япония), с излучением Cu K_α ($\lambda = 1,54177 \text{ \AA}$) в угловом диапазоне от $2\theta = 10$ до 90 градусов. Обычно диапазон сканирования составляет от $2\theta = 10$ до $2\theta = 90$, хотя при необходимости он может быть изменен. Полученные дифракционные картины затем сравниваются с базой данных для идентификации кристаллических структур. Стоит отметить, что пики РФА также могут быть использованы для оценки параметров элементарной ячейки.

2.2.2 Сканирующий электронный микроскоп; принцип работы для изучения морфологии поверхности

На рисунке 2.10 показана схема сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) [96]. Источником электронов в СЭМ служит вольфрамовая нить, эмиттер LaB₆ или Шоттки, а также вольфрамовый поле-эмиссионный наконечник. Поскольку максимальное ускоряющее напряжение (обычно 30 кВ) ниже, чем для трансмиссионной электронной микроскопии (ТЭМ), электронная пушка меньше, что требует меньшей изоляции. Используются аксиально-симметричные магнитные линзы, но они также меньше тех, что применяются в ТЭМ; электроны с меньшей кинетической энергией полюса не должны создавать такое сильное магнитное поле. Также используется меньшее количество линз; формирование изображения происходит по принципу сканирования, поэтому линзы для формирования изображения не требуются.

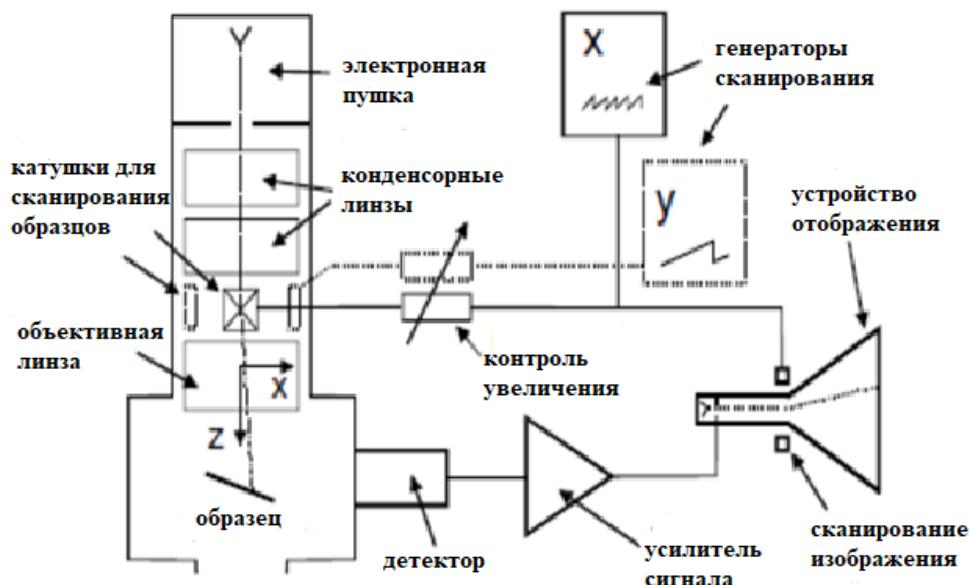


Рисунок 2.10 - Схема сканирующего электронного микроскопа с ЭЛТ-дисплеем [96].

Над образцом обычно располагаются две или три линзы, которые действуют подобно конденсорным линзам ТЭМ. Но если в ТЭМ, работающем в режиме визуализации, на образец направляется пучок диаметром ≈ 1 мкм или более, то в СЭМ падающий пучок (также известный как электронный зонд) должен быть как можно меньше: типичный диаметр - 10 нм, а при использовании полевого эмиссионного источника - 1 нм. Конечная линза, формирующая этот очень узкий зонд, называется объективом; ее характеристики (включая aberrации) в значительной степени определяют пространственное разрешение прибора, как и объектив ТЭМ или светооптического микроскопа. На

самом деле разрешение СЭМ никогда не может быть лучше диаметра падающего зонда, что обусловлено методом, используемым для получения изображения [96].

В то время как в ТЭМ используется неподвижный падающий луч, электронный зонд СЭМ сканирует горизонтально по образцу в двух перпендикулярных направлениях (x и y). Сканирование в направлении x происходит относительно быстро и получается с помощью генератора пилообразных волн, работающим на линейной частоте f_x ; см. Рисунок 2.11 а. Этот генератор подает сканирующий ток на две катушки, соединенные последовательно и расположенные по обе стороны от оптической оси, прямо над объективом. Катушки генерируют магнитное поле в направлении y , создавая силу на электроне (движущемся в направлении z), которая отклоняет его в направлении x ; см. Рисунок 2.10 [96].

Сканирование по оси y происходит гораздо медленнее (Рисунок 2.11 (б)) и получается с помощью второго генератора пилообразных волн [96], работающим на кадровой частоте (2.1)

$$f_y = f_x / n, \quad (2.1)$$

Где n - целое число.

Вся процедура называется растровым сканированием и заставляет луч последовательно охватывать прямоугольную область на образце (Рисунок 2.11 (г)).

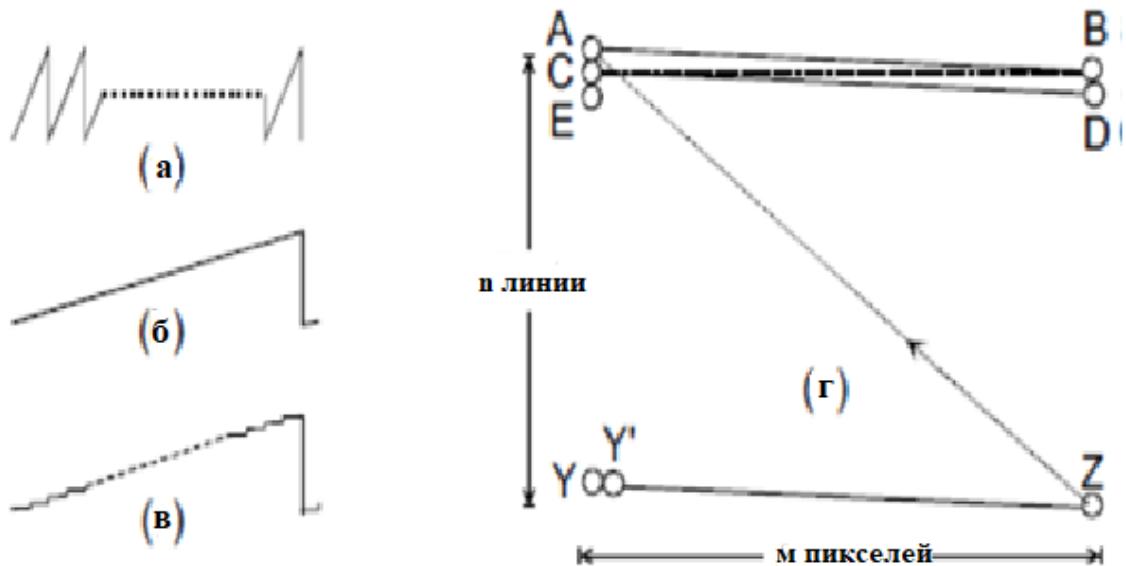


Рисунок 2.11 - (а) Форма сигнала линейного сканирования (ток сканирования в зависимости от времени), (б) форма сигнала кадрового сканирования и (в) ее цифровой эквивалент. (г) Элементы однокадрового растрового сканирования: АВ и YZ - первая и последняя строка сканирования в кадре, Y и Y' - смежные пикселих [96].

Во время сигнала отклонения по оси x электронный зонд движется по прямой линии, от А до Б на рисунке 2.11 (г), образуя однострочную развертку. После достижения точки Б луч отклоняется обратно вдоль оси X так быстро, как это возможно (обратная часть волны X). Но поскольку генератор у-сканирования увеличил свою мощность в течение периода линейного сканирования, луч возвращается не в точку А, а в точку С, смещенную в направлении y . Второе построчное сканирование приводит зонд в точку D, после чего он возвращается в точку Е, и процесс повторяется до тех пор, пока не будет просканировано n строк и луч не попадет в точку Z. Вся эта последовательность составляет один кадр растрового сканирования. Из точки Z зонд быстро возвращается в точку А в результате быстрого возврата генераторов строк и кадров, и выполняется следующий кадр [96]. Этот процесс может продолжаться непрерывно в течение многих кадров, как это происходит в телевизионной или видеотехнике.

Выходы двух генераторов развертки также подаются на устройство отображения, такое как телевизионная катодно-лучевая трубка (ЭЛТ), на которой будет отображаться изображение СЭМ. Электронный луч в ЭЛТ сканирует точно синхронно с лучом в СЭМ, поэтому для каждой точки на образце (в пределах области растрового сканирования) существует эквивалентная точка на экране дисплея, отображаемая в тот же момент времени. Таким образом, первое правило Максвелла о

визуализации выполняется (хотя и приблизительно, поскольку электронные пучки - это не точки, а круги малого диаметра). Чтобы придать изображению контрастность, необходимо подать сигнал напряжения на электронную пушку ЭЛТ, чтобы изменить яркость сканирующего пятна. Это напряжение поступает на детектор, который реагирует на изменения в образце, вызванные падающим зондом СЭМ [96].

В современных СЭМ сигналы сканирования генерируются в цифровом виде с помощью управляемых компьютером схем, а формы сигналов x- и y-сканирования представляют собой лестничные функции с m и n уровнями соответственно; см. Рисунок 2.11 (в) [96].

Эта процедура делит картину на mn элементов изображения (пикселей), и зонд СЭМ остается неподвижным в течение определенного времени, прежде чем перейти к следующему пикселью. Одно из преимуществ цифрового сканирования заключается в том, что компьютер СЭМ "знает" адрес (x, y) каждого пикселя и может записать соответствующее значение интенсивности изображения (также в виде оцифрованного числа) в соответствующую ячейку памяти компьютера. Таким образом, цифровое изображение в виде информации о положении и интенсивности может храниться в памяти компьютера, на магнитном или оптическом диске или передаваться по линиям передачи данных, например, через Интернет [96].

Кроме того, в современных СЭМ используется плоский экран, в котором нет внутреннего электронного пучка. Вместо этого генерируемое компьютером напряжение используется для последовательного определения координат x- и y пикселя экрана, а сигнал детектора СЭМ подается на этот пиксель, изменяя его яркость.

В остальном принцип растрового сканирования такой же, как и для ЭЛТ-дисплея. Увеличение изображения в СЭМ достигается за счет того, что расстояния сканирования по осям x и y на образце составляют малую часть от размера изображения, так как по определению коэффициент увеличения M равен:

$$M = (\text{расстояние сканирования на изображении}) / (\text{расстояние сканирования на образце}) \quad (2.2)$$

Оптимально, чтобы изображение было фиксированного размера и заполняло экран дисплея, многократное увеличение влечет за собой уменьшение токов x- и y-сканирования, каждый в той же пропорции (чтобы избежать искажения изображения). Следовательно, СЭМ работает интенсивнее всего (с точки зрения тока, потребляемого от генератора развертки) при малом увеличении.

Сканирование иногда выполняется с частотой видео (около 60 кадров в секунду), чтобы получить быстро обновляющееся изображение, которое необходимо для фокусировки образца или для его просмотра при малом увеличении. При большем увеличении или при создании постоянной записи изображения предпочтительнее медленное сканирование (несколько секунд на кадр); дополнительное время записи позволяет получить более качественное изображение, содержащее меньше электронных шумов [96].

Сигнал, модулирующий (изменяющий) яркость изображения, может быть получен из любого отклика образца, которое изменяется в ответ на электронную бомбардировку. Чаще всего используется эмиссия вторичных электронов (атомных электронов, вылетающих из образца в результате неупругого рассеяния). Однако сигнал, полученный от обратно рассеянных электронов (падающих электронов, упруго рассеянных более чем на 90 градусов), также полезен. Чтобы понять эти (и другие) возможности, необходимо рассмотреть, что происходит, когда электронный пучок попадает в глубину образца.

В рамках данного исследования для анализа морфологии произведенных порошков, микроструктуры и химического состава полученных объемных материалов применялся сканирующий электронный микроскоп в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (модель Vega 3 SB, производитель Tescan, Чехия).

2.2.3 Рентгеноспектральный анализ (PCA); принцип работы для композиционного анализа

Рентгеноспектральный анализа (PCA) основана на принципе рентгенофлуоресцентной спектроскопии [96]. Когда материал бомбардируется высокоэнергетическими рентгеновскими лучами или электронами, он подвергается возбуждению, в результате чего электроны внутренней оболочки составляющих его атомов вылетают. В результате этого процесса во внутренних электронных оболочках остаются вакансии. Впоследствии электроны с более высоких энергетических уровней переходят, чтобы заполнить эти вакансии, испуская при этом характерные рентгеновские лучи. В установке ЭДА рентгеновские лучи, испускаемые образцом, регистрируются с помощью твердотельного детектора, обычно кремниевого дрейфового детектора или полупроводникового детектора. Эти детекторы могут измерять энергию входящих рентгеновских лучей с высокой точностью. Когда рентгеновские лучи попадают в детектор, они генерируют пары электрон-дырка, создавая измеримый электрический сигнал.

Термин "рентгеноспектральный" в РСА означает анализ рентгеновских лучей на основе их энергетических уровней. Поскольку каждый элемент испускает характерные рентгеновские лучи с уникальной энергией, детектор регистрирует энергию рентгеновских лучей, испускаемых образцом. Анализируя энергетический спектр обнаруженных рентгеновских лучей, РСА может идентифицировать элементы, присутствующие в образце, и определить их концентрацию. После обнаружения рентгеновских лучей их сортируют по уровням энергии с помощью многоканального анализатора (МКА). МКА относит каждый рентгеновский импульс к соответствующему энергетическому каналу, создавая спектр, который представляет собой распределение энергий рентгеновского излучения, испускаемого образцом. Затем этот спектр анализируется для определения элементного состава материала.

Для точного определения элементного состава системы РСА должны быть откалиброваны с использованием стандартов с известным элементным составом. Калибровочные кривые, связывающие интенсивность рентгеновского излучения с концентрацией элементов, позволяют преобразовать количество рентгеновских лучей в концентрацию элементов в анализируемом образце. В материаловедении РСА помогает определить состав сплавов, выявить загрязнения и оценить чистоту материала.

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия - это универсальный аналитический метод, позволяющий получить ценные сведения об элементном составе материалов. Неразрушающий характер, высокая чувствительность и широкое применение делают ее незаменимым инструментом в научных исследованиях, контроле качества и промышленном анализе.

2.2.4 Дисперсионная рентгеновская спектроскопия по длине волн (ДРСДВ); принцип работы для элементного анализа

Дисперсионная рентгеновская спектроскопия по длине волн (ДРСДВ) – это метод, используемый для элементного анализа различных материалов. Он основан на принципе измерения характерного рентгеновского излучения, испускаемого атомами в образце при их возбуждении высокоэнергетическим рентгеновским или гамма-излучением (обычно рентгеновская трубка или радиоактивный источник). Когда падающие рентгеновские лучи попадают на атомы в образце, они могут вызвать возбуждение электронов внутренней оболочки и их переход на более высокие энергетические уровни [97,98].

После того как электроны внутренней оболочки возбуждены, они стремятся вернуться в свои низшие энергетические состояния. Во время этого процесса они выделяют энергию в виде характерного рентгеновского излучения. Каждый элемент в образце испускает рентгеновские лучи с

определенной энергией, характерной только для этого элемента. Эти испускаемые рентгеновские лучи и измеряет ДРСДВ, в котором они рассеиваются кристаллическим монохроматором или набором кристаллов в соответствии с их длиной волны. Это рассеивание разделяет рентгеновские лучи на отдельные линии, соответствующие различным элементам.

Используемая в ДРСДВ детекторная система, например содержащая сцинтилляционный или твердотельный детектор, служит для измерения интенсивности разделенных рентгеновских линий. Детектор регистрирует количество рентгеновских фотонов на каждой характерной длине волны. Измеряя интенсивность характерных рентгеновских линий и сравнивая их с известным стандартом, с помощью ДРСДВ можно определить элементный состав образца. Интенсивность каждой рентгеновской линии прямо пропорциональна концентрации соответствующего элемента в образце. Современные приборы работающие по методу ДРСДВ часто оснащены современным программным обеспечением для обработки и анализа данных. Это программное обеспечение помогает рассчитать концентрацию элементов и получить окончательные результаты анализа.

ДРСДВ считается методом, обеспечивающим более высокую точность количественного элементного анализа. Использование четко определенных пиков и возможность учета эффектов интерференции способствуют получению точных результатов. В данном исследовании для изучения химического состава изготовленных порошков и синтезированных объемных образцов использовался прибор S8 Tiger, Bruker, Германия (см. Рисунок 2.12).



Рисунок 2.12 - Прибор, реализующий методику дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны (S8 Tiger, Bruker, Германия)

2.3 Измерения параметров термоэлектрической эффективности

2.3.1 Процесс измерения теплопроводности

Непрерывный поток Ar использовался для оценки температуропроводности (d) методом лазерной вспышки на приборе (LFA 457 MicroFlash, Netzsch, Германия). На рисунке 2.13 показан внешний вид прибора, измеряющего температуропроводность в широком диапазоне температур. Для теоретического расчета предела теплоемкости (C_p), был применен закон Дюлонга-Пти. Для анализа данных теплопроводности использовалась модель Кейпа-Леймана с коррекцией на импульс [99].



Рисунок 2.13 - Установка LFA 457 MicroFlash, Netzsch, реализующая метод лазерной вспышки для измерения температуропроводности

Образцы, предназначенные для измерений, были изготовлены в виде цилиндрических дисков с диаметром 12,70 мм. Чтобы оптимизировать абсорбцию энергии, на обеих сторонах диска нанесли слой графита. Одна из поверхностей образца подвергалась высокоэнергетическому импульсу лазерной вспышки. Повышение температуры на противоположной стороне образца регистрировалось инфракрасным детектором из-за поглощения излучения этой поверхностью. На рисунке 2.14 изображено упрощенное представление этого процесса.

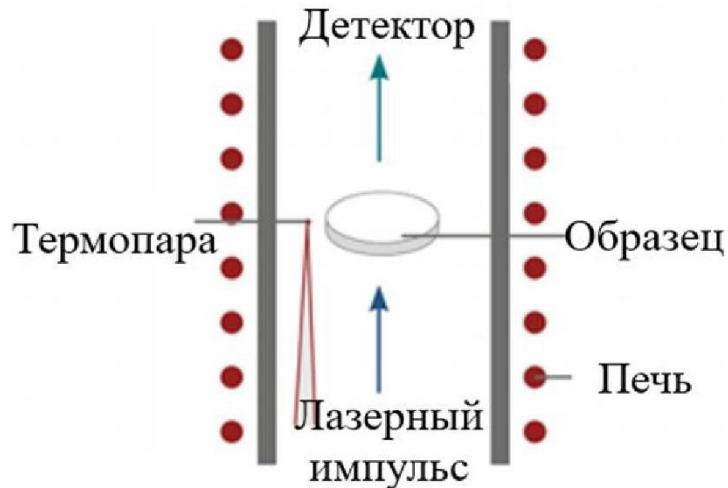


Рисунок 2.14 - Схема метода лазерной вспышки для измерения температуропроводности.

Время, необходимое для достижения 50% от максимального увеличения температуры на противоположной стороне образца ($t_{1/2}$), применяется для количественной оценки диффузии, и это время рассчитывается с использованием уравнения (2.4) [100]:

$$d = \frac{1.38l^2}{t_{1/2}} \quad (2.3)$$

Где - l толщина образца, мм.

Теплопроводности, обозначаемый как κ , был извлечен из данных, касающихся температуропроводности, с использованием соотношения $\kappa = d \cdot C_p \cdot D$. В свою очередь, плотность образцов (D) была определена посредством метода Архимеда, который предполагает применение гидростатического взвешивания, детали которого разъясняются в соответствии с уравнением 2.5 [100].

$$D = \frac{M_a}{M_a - M_w} \cdot D_w \quad (2.4)$$

Где M_a - масса образца в воздухе, г;

M_w - масса образца, погруженного в воду, г;

D_w - плотность воды, г/см³.

2.3.2 Метод четырех зондов

2.3.2.1 Подготовка образца для метода четырех зондов

На рисунке. 2.15 показан внешний вид низкоскоростного алмазного диска BUEHLER, который использовался для разрезания образцов в форме диска на

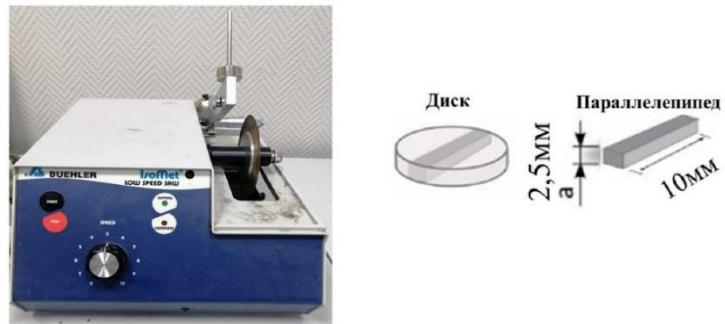


Рисунок 2.15 - Вид установки для резки образцов BUEHLER с эскизом разрезанного образца

2.3.2.2 Лабораторная установка, используемая для реализации четырехзондового метода, и принцип ее работы

Для одновременного измерения удельного электрического сопротивления ρ и коэффициента Зеебека S при температуре от комнатной до максимальной 873 К и инертной атмосфере Не использовались четырехзондовый и дифференциальный методы. На Рисунке 2.16 показана лабораторная установка, использованная при проведении измерений (CRYOTEL, Russia).

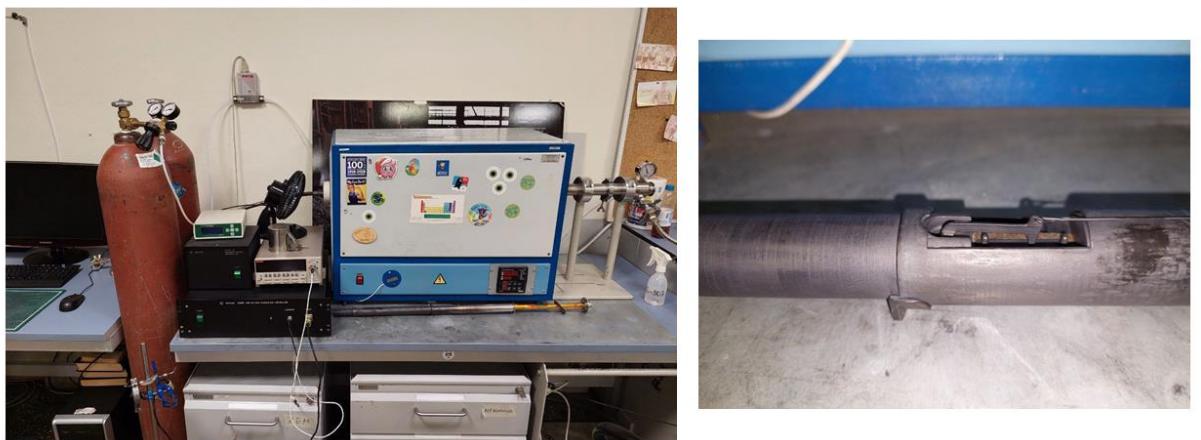


Рисунок 2.16 - Лабораторный вид установки для измерения электронного транспорта методом четырех зондов (CRYOTEL, Россия).

На схеме установки, представленной на рисунке 2.17, образец располагается горизонтально в месте измерения. Для оценки градиента напряжения и температуры используются термопары из платины (S_1, S_2, S_3), расположенные на расстоянии 3 мм друг от друга. Исследование проводится в печи, наполненной инертным газом Не, чтобы предотвратить окисление или возгорание образцов и контактов. Температура образца повышается до 873 К с помощью печи, а градиент температуры создается вторичным нагревателем (контакт 3). Кроме того, контакт 4 связан с коробкой холодной стороны соединений, контакт 5 представляет собой сопротивление платинового термометра, а I_1 и I_2 - токовые контакты. Все полученные данные обрабатываются с помощью компьютеризированной системы.

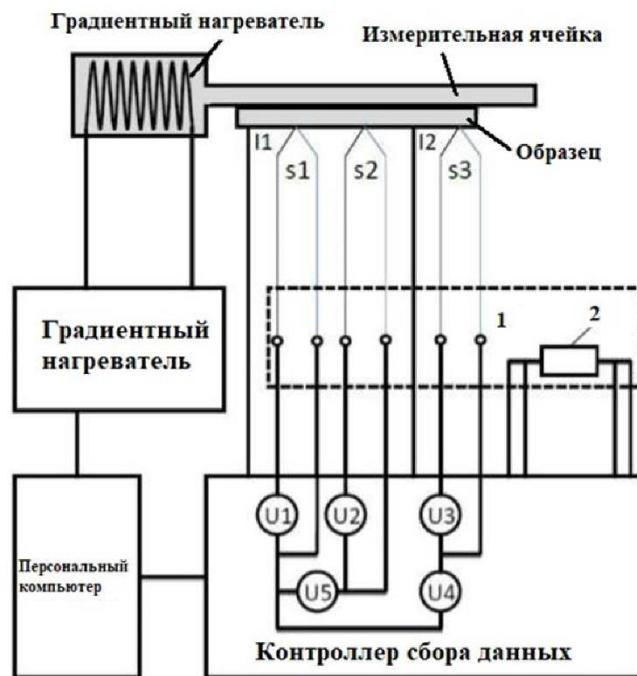


Рисунок 2.17 - Схема установки для измерения электронно-транспортных свойств (CRYOTEL-Россия)

В процессе измерения сначала собираются показания коэффициента Зеебека в соответствии со следующими уравнениями

$$S_1 = -\frac{U_{40}}{T_{S_3} - T_{S_1}} + SCu(T_1) \quad (2.5)$$

$$S_2 = -\frac{U_{50}}{T_{S_2} - T_{S_1}} + SCu(T_2) \quad (2.6)$$

Где U_{40} и U_{50} - значения напряжения в режиме холостого хода, В;

T_{S_1} , T_{S_2} и T_{S_3} - измеренные температуры для контактов, К;

$SCu(T_1)$ абсолютное значение коэффициента Зеебека для медного элемента (Cu) при заданной температуре, мкВ/К.

Во-вторых, рассчитывается удельное электрическое сопротивление (ρ) в обоих направлениях, для чего проводятся измерения напряжения (U_{51}, U_{52}) для противоположных направлений тока через образец: $I_1 = +I$, $I_2 = -I$ соответственно.

$$\rho = \frac{(U_{51} - U_{52})}{(I_1 - I_2)} \cdot A \cdot \frac{0,1}{L} \quad (2.7)$$

Где A - площадь поперечного сечения образца, мм²;

L - расстояние между контактами, мм.

Соответствующее значение температуры образца (T_ρ) рассчитывается как среднее значение по следующей формуле (2.8).

$$T_\rho = \frac{T_{S_{11}} + T_{S_{21}} + T_{S_{22}} + T_{S_{12}}}{4} \quad (2.8)$$

Где $T_{S_{11}}$ и $T_{S_{21}}$ - абсолютные температуры, измеренные в точке I_1 , К;

$T_{S_{22}}$ и $T_{S_{12}}$ - абсолютные температуры, измеренные в точке I_2 .

ГЛАВА 3. ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $M_2FeNiSb_2$, ГДЕ – (M=Hf;Ti) , СИНТЕНЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СПИННИНГАВАНИЯ РАСПЛАВА

3.1 Введение

В соответствии с основной целью данной работы - исследованием транспортных и термоэлектрических свойств двойных сплавов гейслера, необходимо изучить возможность получения таких сплавов с помощью метода спиннингования расплава, поскольку ранее данный метод не был использован для синтеза двойных сплавов гейслера.

Таким образом, в данной главе для синтеза двойных сплава у Гейслера $M_2FeNiSb_2$, где – (M=Hf,Ti) предлагается использование метода спиннингования. Таким образом, в результате будут получены два двойных сплавов Гейслера с номинальным составом $Hf_2FeNiSb_2$ и $Ti_2FeNiSb_2$. Температурная зависимость термоэлектрических и транспортных свойств изучена в диапазоне температур 300 - 900 К. Кроме того, для исследования кристаллической структуры, морфологии, однородности и химического состава были использованы методы РФА, СЭМ и РСА соответственно [101].

3.2 Процесс получения образцов

Образцы получены из чистых элементов Fe (пруток, 99,99%), Ni (кусок, 99,99%), Hf (пруток, 99,99%), Ti (пруток, 99,99%) и Sb (блок, 99,99%), в соответствии с номинальным стехиометрическим составом соединений $M_2FeNiSb_2$, где – (M=Hf;Ti). Чистые элементы были получены методом дуговой плавки в инертной атмосфере. Чтобы преодолеть потерю веса сурьмы при дуговой плавке, в смесь добавляли избыток Sb на уровне 3 масс. %. Чтобы избежать неоднородности полученных сплавов, слитки несколько раз переплавляли. Ленты производили, помещая полученные слитки в кварцевые ампулы с соплом ~ 0,3 мм для распыления расплава на металлическом колесе, вращающемся с переменной скоростью ~ 20-40 м/с. Образцы в виде порошка получали путем ручного измельчения чешуек. С помощью искрового плазменного спекания (ИПС) формировали таблетки, помещая порошок в графитовую форму, затем уплотняли в течение 15 минут при давлении ~ 65 МПа и температуре 1023 К. Затем изготавливали цилиндры диаметром 12,7 мм и высотой 2 мм и отжигали в инертной атмосфере аргона в течение 48 часов при 1073 К. После этого из цилиндров были вырезаны бруски 10 мм × 2,5 мм × 1,5 мм для измерения электрофизических свойств.

3.3 Интерпретация полученных результатов

3.3.1 Структурные исследования

Дифрактограмма, полученная для исследуемых образцов при комнатной температуре, представлена на рисунке 3.1 для обоих образцов $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$. Пики на рентгенограммах хорошо индексированы для обоих TiFeSb и HfFeSb , сплавов Гейслера. $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ соответствуют кубической кристаллической структуре с пространственной группой $F\bar{4}3m$ с параметром решетки 6,058 Å и 5,909 Å, соответственно. Интенсивность и соответствие углов (за исключением небольшого количества Hf в случае $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$) свидетельствуют об однородности образцов и их кристалличности, что играет важную роль в снижении теплопроводности образцов. Исследование методом Рентгеноспектрального анализа (PCA) показало, что распределение элементов практически равномерно, а также отсутствует пористость (см. Рисунок 3.2).

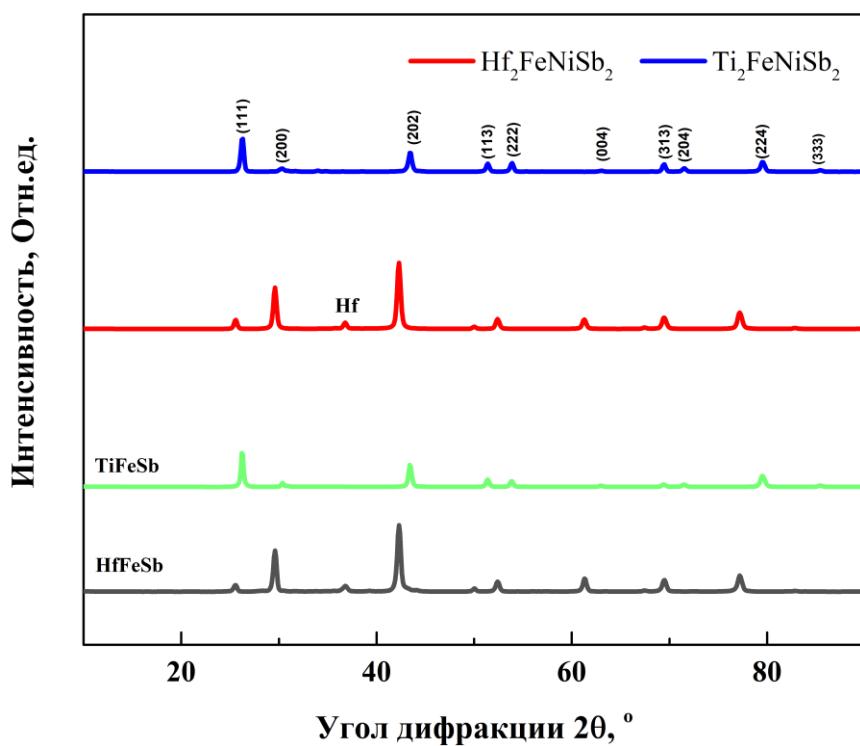


Рисунок 3.1 - Дифрактограмма $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$.

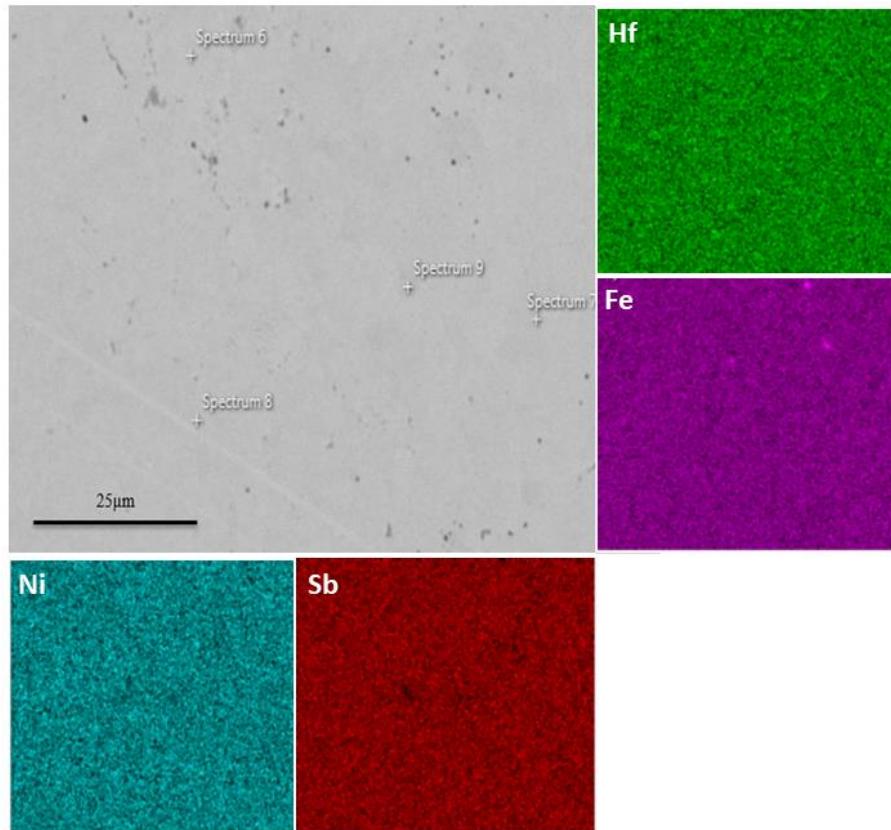


Рисунок 3.2 - СЭМ микрофотография и элементный состав по результатам РСА картирования с поверхности образца $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ после полировки

На рисунке 3.3 представлены микроструктура и морфология скола образцов $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, полученных после ИПС и отжига. Можно заключить, что образцы являются плотными и мелкозернистыми.

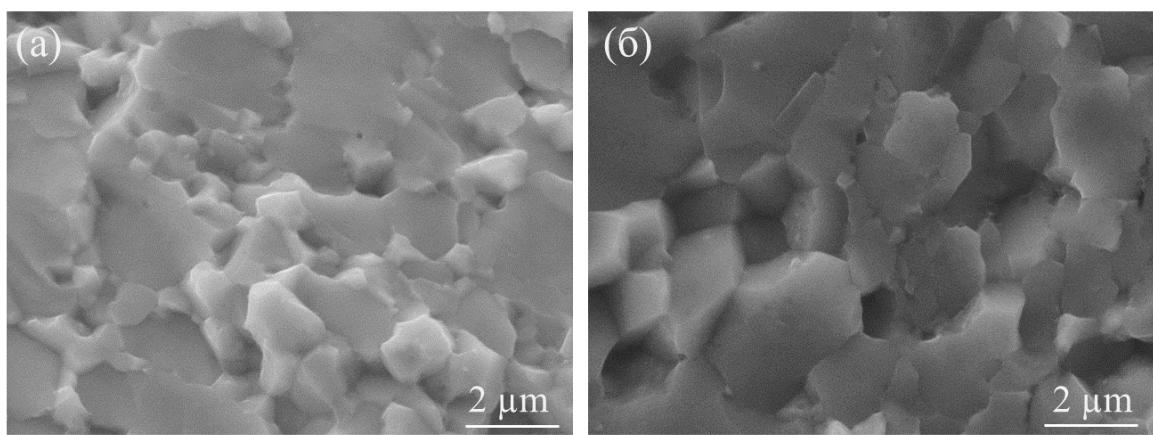


Рисунок 3.3 – СЭМ - микрофотографии сплавов (а) $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ и (б) $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$.

Как известно, размер зерна существенно влияет на свойства материала. Было показано, что термоэлектрические свойства, в частности решеточная теплопроводность, сильно зависят от размера зерен [102]. Размер и границы зерен выступают в качестве центров рассеяния, которые изменяют транспортные свойства носителей заряда и фононов. Уменьшение размера зерна может увеличить количество границ зерен, которые, в свою очередь, могут задерживать носители заряда, обеспечивая их фильтрацию, т.е. пропускать только носители заряда с достаточной энергией [103]. В результате изменяется теплопроводность решетки и другие термоэлектрические свойства материала.

3.3.2 Электрофизические свойства

На рисунке 3.4 (а) приведены температурные зависимости электропроводности (σ) для $Ti_2FeNiSb_2$ и $Hf_2FeNiSb_2$. Электропроводность постепенно увеличивается с ростом температуры для обоих образцов, вплоть до 650 К. Такое поведение обычно наблюдается для полупроводников и легированных сплавов [104]. При температуре выше 650 К электропроводность растет гораздо интенсивнее и достигает максимальных значений $9097 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ и $5240 \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ при 873К для $Hf_2FeNiSb_2$ и $Ti_2FeNiSb_2$, соответственно, что согласуется с ранее полученными экспериментальными результатами для $Ti_2FeNiSb_2$ [105].

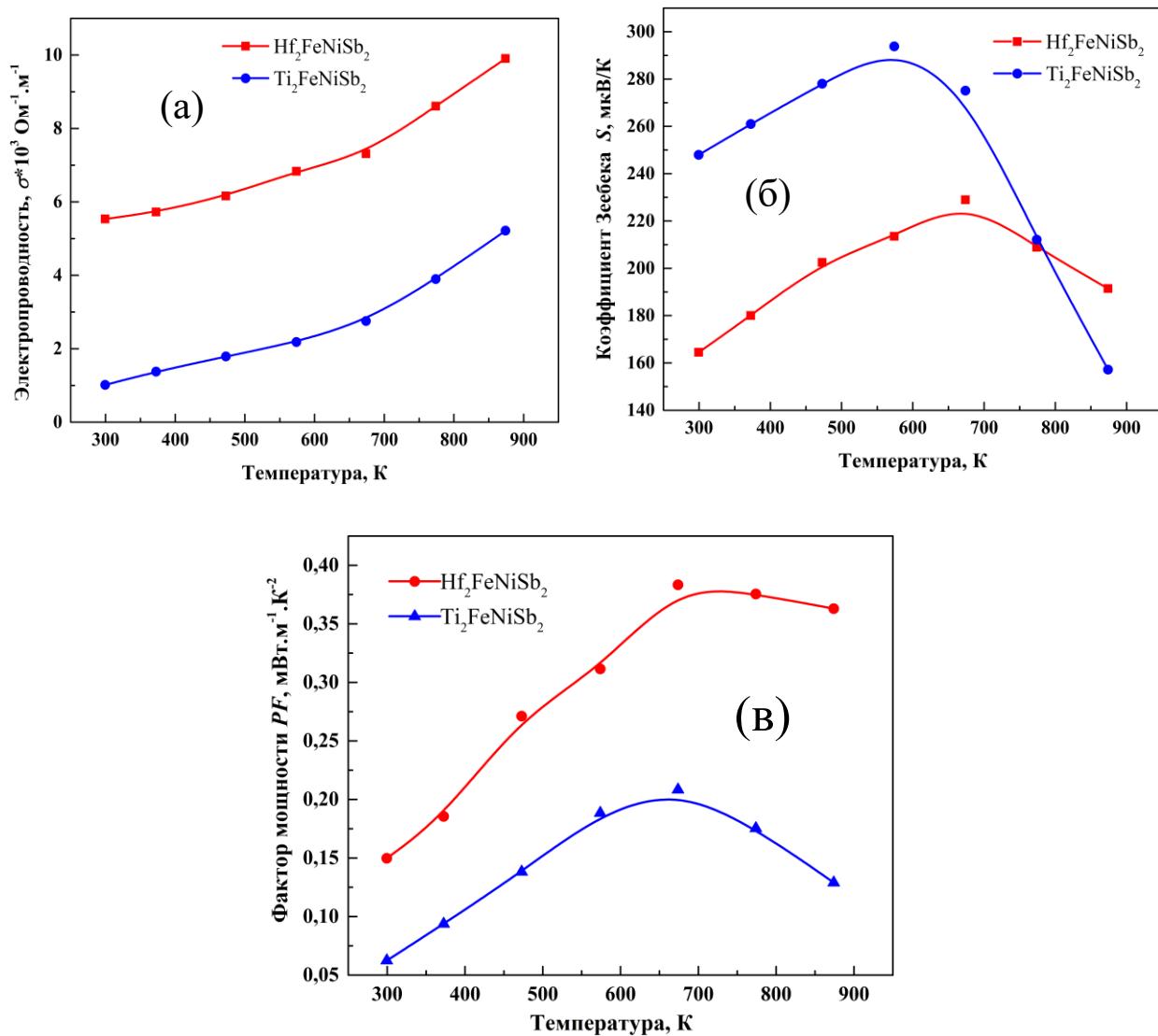


Рисунок 3.4 - Температурные зависимости (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека и (в) фактора мощности для образцов $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$.

Стоит отметить, что наклон электропроводности изменяется при температуре около 700 К для обоих образцов. Такое изменение можно объяснить значительной термической активацией при более высоких температурах (≥ 600 К), так как внутренний механизм проводимости становится доминирующим и больше электронов участвует в проводимости при более высоких температурах.

Поведение коэффициента Зеебека показано на рисунке 3.4 (б). Оба образца являются полупроводниками р-типа. Первоначально коэффициент Зеебека увеличивается с ростом температуры, достигает максимума, а затем резко уменьшается. Такое поведение обусловлено наличием основных носителей заряда (дырок), которые приводят к увеличению 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 [106]. Максимальные значения коэффициента Зеебека были получены для $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ - 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 [86].

Очевидно, что зависимость коэффициента Зеебека коррелирует с изменением наклона кривых электропроводности, как показано на рисунке 3.4 (б). Таким образом, это подтверждает сильное участие электронов при более высоких температурах, что приводит к заметному уменьшению абсолютного значения (положительное значение из-за вклада дырок) коэффициента Зеебека.

Значения ширины запрещенной зоны были получены из данных $S(T)$ следующим образом:

Графики зависимости S от T (в диапазоне температур $T \leq 600$) могут быть представлены уравнением (3.1)

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_f} \quad (3.1)$$

Где k_B - постоянная Больцмана, Дж/К;

E_f - энергия Ферми (ширина запрещенной зоны, вычисленная на основании построенных графиков), эВ.

С другой стороны, в диапазоне температур $T > 600$ К S-T зависимость может быть описана уравнением [107]:

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{E_f}{k_B T} + \left(r + \frac{5}{2} \right) \right] \quad (3.2)$$

Значения E_f были определены из графиков зависимости S от $1000/T$.

Расчетные значения ширины запрещенной зоны для $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, а также параметры решетки приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 Параметры решетки и энергетические зазоры сплавов $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$.

Образец	Параметр решетки (\AA)	E_f (эВ) (при $T \leq 600$)	E_f (эВ) (при $T > 600$)
$\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$	6.058	0.134	0.11
$\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$	5.909	0.146	0.35

Фактор мощности (PF) синтезированных образцов рассчитан по соотношению: $PF = S^2\sigma$. Температурная зависимость PF в исследуемых сплавах представлена на рисунке 3.4 (в). Фактор мощности содержит максимум при определенной температуре с последующим снижением. Максимальный фактор мощности был получен для нелегированного сплава $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ со значением $3,83 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1} \text{ K}^{-2}$ при температуре 675 К.

3.3.3 Термофизические свойства и значение zT

На рисунке 3.5 (а) показана общая теплопроводность (κ) обоих полученных двойных сплавов Гейслера, $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$. Теплопроводность при комнатной температуре составляет 5,82 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. Полученные значения указывают на то, что сплавы имеют более низкую теплопроводность, чем сплав полу-Гейслера TiCoSb , из-за меньшей групповой скорости фононов и неупорядоченного рассеяния на позициях Fe/Ni [106].

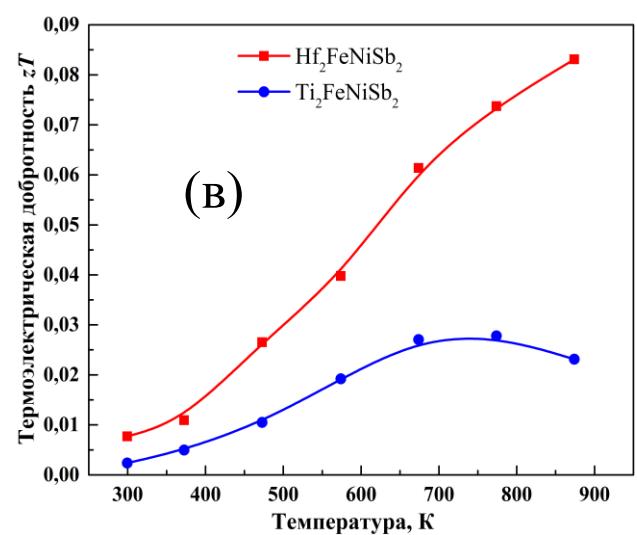
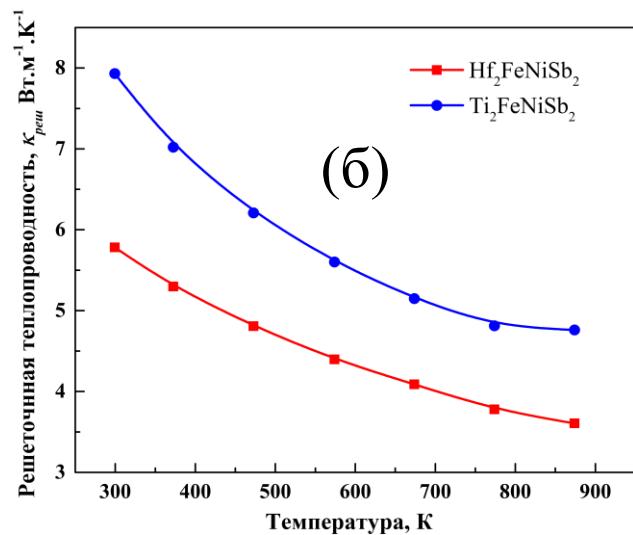
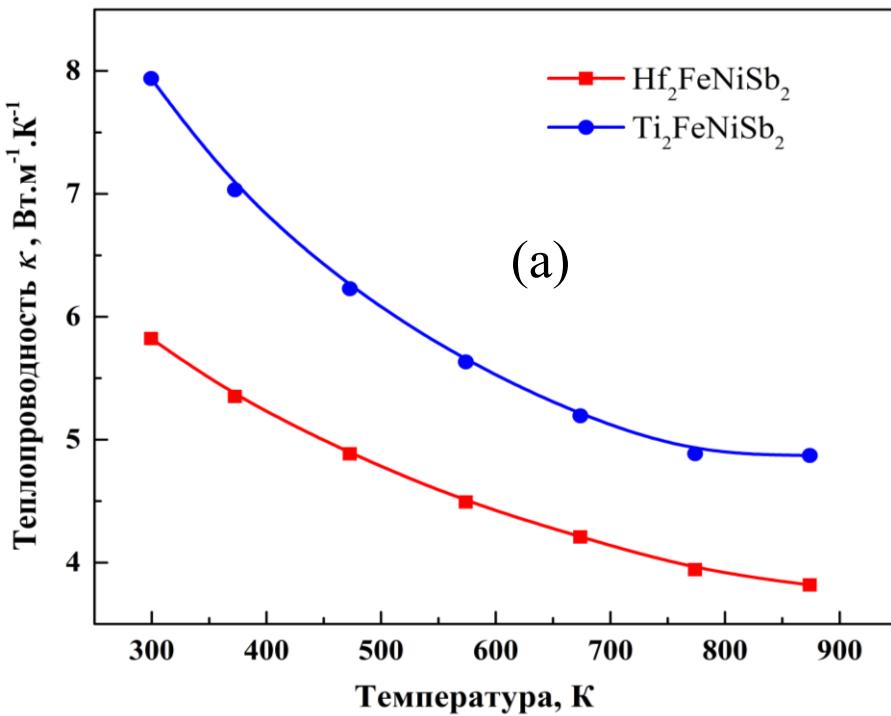


Рисунок 3.5 - Температурная зависимость (а) теплопроводности, (б) решеточной теплопроводности и (в) термоэлектрической добротности для образцов $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$.

Как показано на рисунке 3.5 (б), при комнатной температуре κ_{peu} $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ 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, т.е. примерно в три раза меньше, чем у

TiCoSb ($18,7 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$), что указывает на снижение общей теплопроводности в основном за счет снижения вклада решеточной теплопроводности [9].

График температурной зависимости термоэлектрической добротности (zT) исследуемых образцов представлен на рисунке 3.5 (в). Из-за довольно низкой электропроводности и довольно высокой теплопроводности термоэлектрическая эффективность $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ достигает лишь 0,082 и 0,027, соответственно, при температуре 874К. Эти низкие значения zT могут быть увеличены путем введения замещающих атомов в сплаве при дальнейших исследованиях.

По сравнению с ранее полученными значениями zT для аналогичных сплавов Гейслера, более высокие значения zT (от 0,20 до 0,28) при 973 К были получены для сплава $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, легированных Sn. Наибольшее значение $zT = 0,28$ при 973 К было достигнуто для $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, легированного 10 ат.% Sn [87]. Также максимальное значение $zT = 0,52$ при 923 К было достигнуто для состава $\text{Ti}_{1,6}\text{Hf}_{0,4}\text{FeNiSb}_{1,7}\text{Sn}_{0,3}$ [103]. Однако стоит отметить, что показанные в настоящей работе Элхули и др. значения zT выше, чем достигают некоторые другие сплавы Гейслера [108, 109].

Выводы по главе 3

Исследованы термоэлектрические свойства двойных сплавов Гейслера $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, синтезированных методом спиннингования расплава. Полученные образцы демонстрировали поведение полупроводника р-типа, что выражалось в положительном знаке коэффициента Зеебека. Общая теплопроводность полученных образцов оказалась ниже, чем у сплава полу-гейслера TiCoSb , что объясняется меньшей групповой скоростью фононов и неупорядоченным рассеянием на позиции Fe/Ni. Однако можно предпринять дальнейшие шаги для снижения значений теплопроводности, например, путем легирования исходных сплавов замещающими элементами, такими как Sn, чтобы увеличить рассеяние фононов на неупорядоченной решетке и улучшить электрофизические свойства.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ТИТАНОМ НА ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $Hf_2FeNiSb_2$

4.1 Введение

В продолжение предыдущего исследования (глава 3) были изготовлены два двойных сплава Гейслера с использованием метода спиннингования расплава. При исследовании их транспортных и термоэлектрических свойств было обнаружено, что оба сплава $Hf_2FeNiSb_2$ и $Ti_2FeNiSb_2$ обладают более низкой общей теплопроводностью по сравнению с ранее исследованным сплавом полу-Гейслера $TiCoSb$. Такие характеристики в основном объясняются меньшей групповой скоростью фононов и их рассеянием на атомах Fe/Ni вследствие неупорядоченной решетки. Кроме того, было обнаружено, что термоэлектрическая добротность образцов $Hf_2FeNiSb_2$ и $Ti_2FeNiSb_2$ имеет максимальные значения 0,082 и 0,027, соответственно, при температуре 874 К.

После изучения существующей литературы по увеличению значений термоэлектрической добротности, особенно результатов, полученных Wang и др. [86] было доказано, что из-за уменьшения теплопроводности за счет увеличения рассеяния фононов на легированной X-позиции, существенно изменяются термоэлектрические свойства.

Таким образом, исследование, представленное в данной главе, позволяет оптимизировать термоэлектрические свойства за счет легирования титаном полученного сплава $Hf_2FeNiSb_2$. Номинальные составы синтезированы в соответствии с формулой $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$ (где $x=0, 0.15, 0.25, 0.4$). В ходе исследования изучалась температурная зависимость термоэлектрических и транспортных свойств в диапазоне температур 300 - 800 К. Для исследования кристаллической структуры, морфологических характеристик, степени однородности, химического состава и проведения комплексного элементного анализа были применены методики рентгеновской дифракционного анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), Рентгеноспектрального анализа (РСА) и дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волн (ДРСДВ).

4.2 Процесс получения образцов

В соответствии с номинальной стехиометрической формулой $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$, где x составляет от 0 до 0,4, образцы исследуемых сплавов были изготовлены из чистых элементов Fe (пруток, 99,99%), Ni (кусок, 99,99%), Hf (пруток, 99,99%), Ti (пруток, 99,99%) и Sb (блок, 99,99%).

В результате были получены сплавы $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$, $\text{Hf}_{1,85}\text{Ti}_{0,15}\text{FeNiSb}_2$, $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Hf}_{1,6}\text{Ti}_{0,4}\text{FeNiSb}_2$. Сплавы-предшественники были созданы методом дуговой плавки в среде, лишенной кислорода. Для борьбы с проблемой потери веса сурьмы при дуговой плавке в смесь добавляли 3 % избытка Sb. Для получения максимально однородных сплавов слитки многократно переплавлялись.

Ленты получены путем помещения слитков в несколько ампул из кварца с соплом диаметром 0,3 мм каждая для расплавления путем спиннингования расплава под давлением Ar для получения на металлическом колесе, вращающемся со скоростью 20 м/с. Изготовленные ленты каждого сплава отдельно измельчались вручную в течение 30 мин. для получения порошкообразных продуктов. Диски толщиной 2 мм и диаметром 12,7 мм были получены с помощью ИПС: порошкообразные продукты были помещены в графитовую форму, затем уплотнены в течение 15 минут при давлении 65 МПа и температуре (1023 К). Затем каждый из четырех сформированных дисков был отожжен в атмосфере аргона в течение 48 часов при температуре 1073 К. После этого образцы были вырезаны в правильной форме размером 10 мм × 2,5 мм × 1,5 мм для дальнейших исследований электрофизических свойств.

4.3 Интерпретация полученных результатов

4.3.1 Структурные исследования

Типичная рентгенограмма, полученная для исследуемых образцов при комнатной температуре, представлена на рисунке 4.1(а) для четырех синтезированных образцов $\text{Hf}_2-x\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$, где - ($x = 0; 0,15; 0,25; 0,40$). Пики полученной рентгенограммы индексируются как сплав Гейслера HfFeSb , а также присутствует небольшое количество Hf . Все образцы имеют структуру кубического кристалла в пространственной группе ($F\bar{4}3m$). Параметры решетки уменьшаются с 6,058 Å где - ($x = 0$) до 6,03 Å где - ($x = 0,4$) (см. Рисунок 4.1 (б)) при увеличении стехиометрического количества титана, что связано с меньшим атомным радиусом титана по сравнению с радиусом гафния. Форма и расположение пиков свидетельствует об однородности образцов и наличии в них мелких зерен, которые значительно снижают теплопроводность образцов.

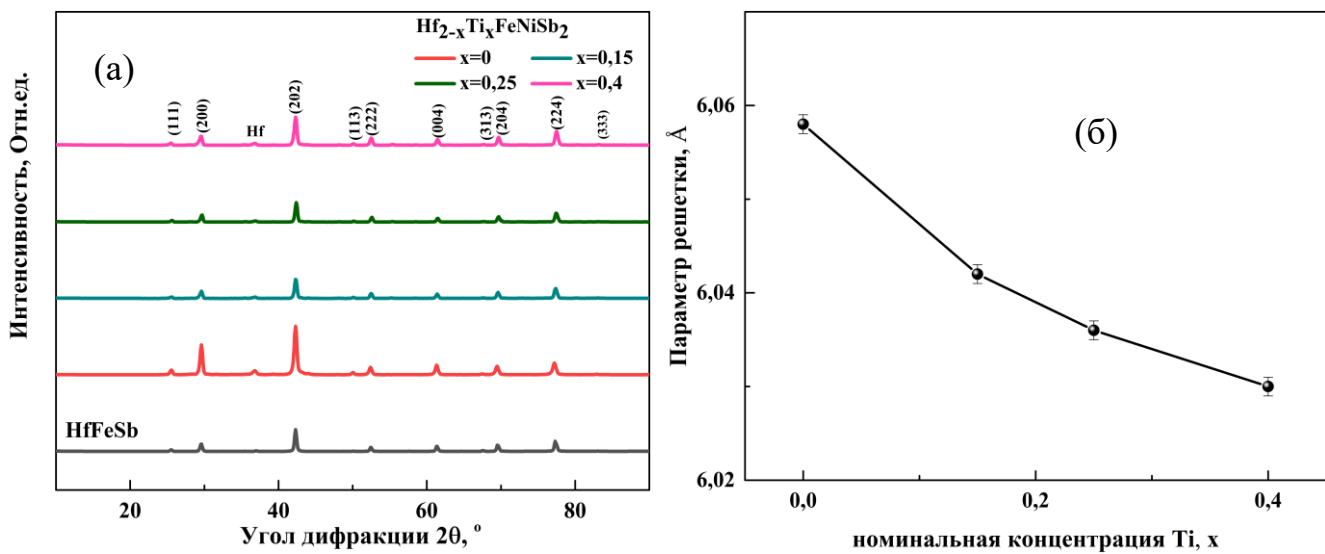


Рисунок 4.1 - (а) Дифрактограмма (б) параметры решетки $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$ ($x=0.00, 0.15, 0.25, 0.40$) соответственно.

Изображение, полученное в обратно рассеянных электронах и PCA-картирование состава $\text{Hf}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{FeNiSb}_2$ (см. Рисунок 4.2) показали практически равномерное распределение элементов. Эти спектры подчеркивают наличие ожидаемых элементов, каждый из которых соответствует своей номинальной формуле. Более того, желаемое процентное содержание присутствующих элементов в образцах практически эквивалентно экспериментально наблюдаемым (см. таблицу 4.1). PCA-спектр для каждого из полученных образцов показывает, что подготовленные образцы содержат только Hf, Fe, Ni, Ti и Sb без присутствия каких-либо других загрязняющих элементов, что, в свою очередь, подтверждает химическую чистоту исследуемых образцов. Интегральный анализ ДРСДВ также подтвердил отсутствие каких-либо примесей (см. таблицу 4.1). Экспериментально полученные стехиометрические формулы согласуются с расчетными.

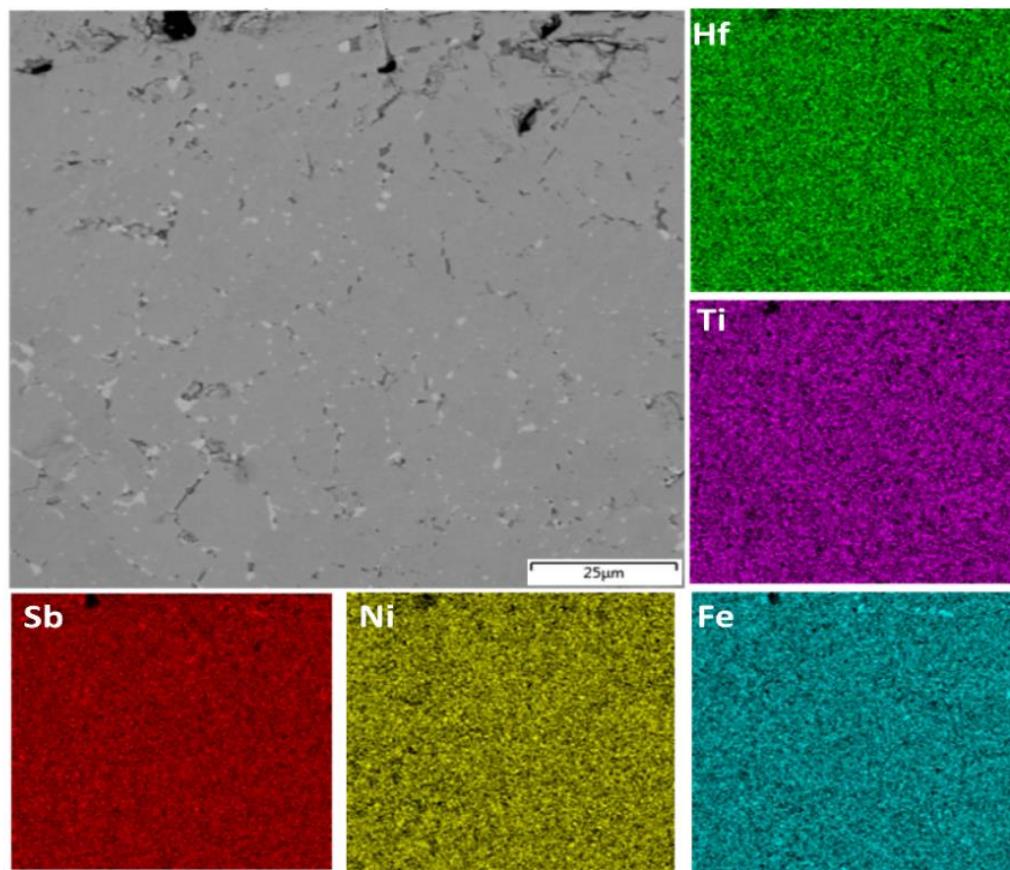


Рисунок 4.2 - Изображение обратного рассеяния и PCA -картина полированной поверхности образца $\text{Hf}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{FeNiSb}_2$ после ИПС при 1023 К под давлением 65 МПа в течение 15 мин.

Таблица 4.1- Номинальные составы в сравнении с фактическими (по PCA и ДРСДВ) с указанием ожидаемой ошибки PCA для образцов $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$ ($x=0, 0,15; 0,25; 0,40$).

Номинальный состав	Фактический состав по <i>PCA</i>	Ожидаемая погрешность <i>PCA</i> (%)	Фактический состав по данным <i>ДРСДВ</i>
$\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$	$\text{Hf}_{2,01}\text{Fe}_{0,99}\text{Ni}_{0,93}\text{Sb}_{2,06}$	$\pm 2,18\%$	$\text{Hf}_{1,97}\text{Fe}_1\text{Ni}_{1,04}\text{Sb}_{1,93}$
$\text{Hf}_{1,85}\text{Ti}_{0,15}\text{FeNiSb}_2$	$\text{Hf}_{1,835}\text{Ti}_{0,149}\text{Fe}_{0,977}\text{Ni}_{1,019}\text{Sb}_{2,015}$	$\pm 2,18\%$	$\text{Hf}_{1,83}\text{Ti}_{0,14}\text{Fe}_1\text{Ni}_{1,09}\text{Sb}_{1,98}$
$\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_2$	$\text{Hf}_{1,727}\text{Ti}_{0,239}\text{Fe}_{0,977}\text{Ni}_{1,013}\text{Sb}_{2,033}$	$\pm 2,18\%$	$\text{Hf}_{1,78}\text{Ti}_{0,22}\text{Fe}_1\text{Ni}_{1,07}\text{Sb}_{1,95}$
$\text{Hf}_{1,6}\text{Ti}_{0,4}\text{FeNiSb}_2$	$\text{Hf}_{1,601}\text{Ti}_{0,389}\text{Fe}_{0,947}\text{Ni}_{0,995}\text{Sb}_{2,063}$	$\pm 2,18\%$	$\text{Hf}_{1,63}\text{Ti}_{0,37}\text{Fe}_1\text{Ni}_{1,08}\text{Sb}_{1,96}$

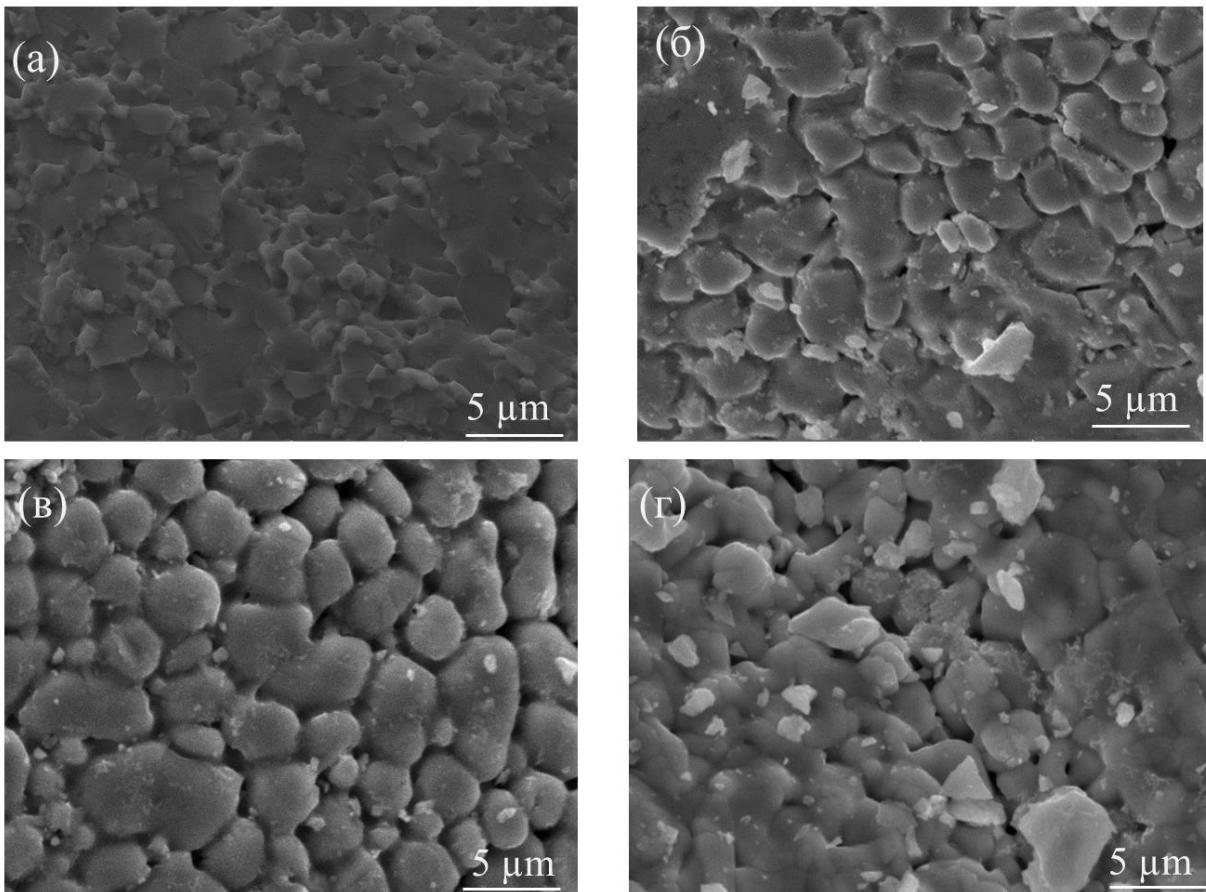


Рисунок 4.3 - Микрофотографии образцов после SPS при 1023 К под давлением 65 МПа в течение 15 мин. (а) $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$, (б) $\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeNiSb}_2$, (в) $\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_2$ и (г) $\text{Hf}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{FeNiSb}_2$.

Микрофотографии образцов $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$, $\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeNiSb}_2$, $\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Hf}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{FeNiSb}_2$ после ИПС и отжига демонстрируют существование некоторых пор, которые должны значительно снизить теплопроводность решетки ($\kappa_{\text{реш}}$), вследствие рассеяния фононов на этих порах. Поликристаллические образцы имеют мелкие зерна и однородны (см. Рисунок 4.3).

4.3.2 Термоэлектрические свойства

На рисунке 4.4 (а) показана температурная зависимость электропроводности σ для $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$, $\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeNiSb}_2$, $\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_2$ и $\text{Hf}_{1.6}\text{Ti}_{0.4}\text{FeNiSb}_2$. Электропроводность образцов, за исключением $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$, уменьшается до минимума при повышении температуры, демонстрируя металлоподобную проводимость (см. Рисунок 4.4 (а)), а затем резко возрастает в области высоких температур. Наблюдаемое изменение электропроводности с температурой объясняется термическим возбуждением внутренних носителей заряда. Изменение электропроводности при легировании может быть связано преимущественно с существенным увеличением концентрации носителей заряда [106, 110]. Максимальное значение электропроводности достигнуто для $\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeNiSb}_2$,

составляя $35992 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ при 800 К, что согласуется с ранее полученными экспериментальными данными для $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$, легированного Hf [86].

Что касается поведения коэффициента Зеебека, то (Рисунок 4.4 (б)) видно, что все приготовленные образцы относятся к полупроводникам р-типа. Сначала значения коэффициента Зеебека увеличиваются с ростом температуры, достигают максимума, а затем резко снижаются. Такое поведение можно объяснить влиянием основных носителей заряда (дырок), которые могут вызывать увеличение коэффициента Зеебека при повышении температуры до определенного значения. При достижении этого определенного значения неосновные носители заряда (электроны) начинают играть доминирующую роль за пределами этой температуры, что приводит к наблюдаемому уменьшению S [9]. Максимальное значение коэффициента Зеебека, $S = 277 \text{ мкВ/К} \pm 14 \text{ мкВ/К}$, было получено для $\text{Hf}_{1,6}\text{Ti}_{0,4}\text{FeNiSb}_2$ при температуре 600 К.

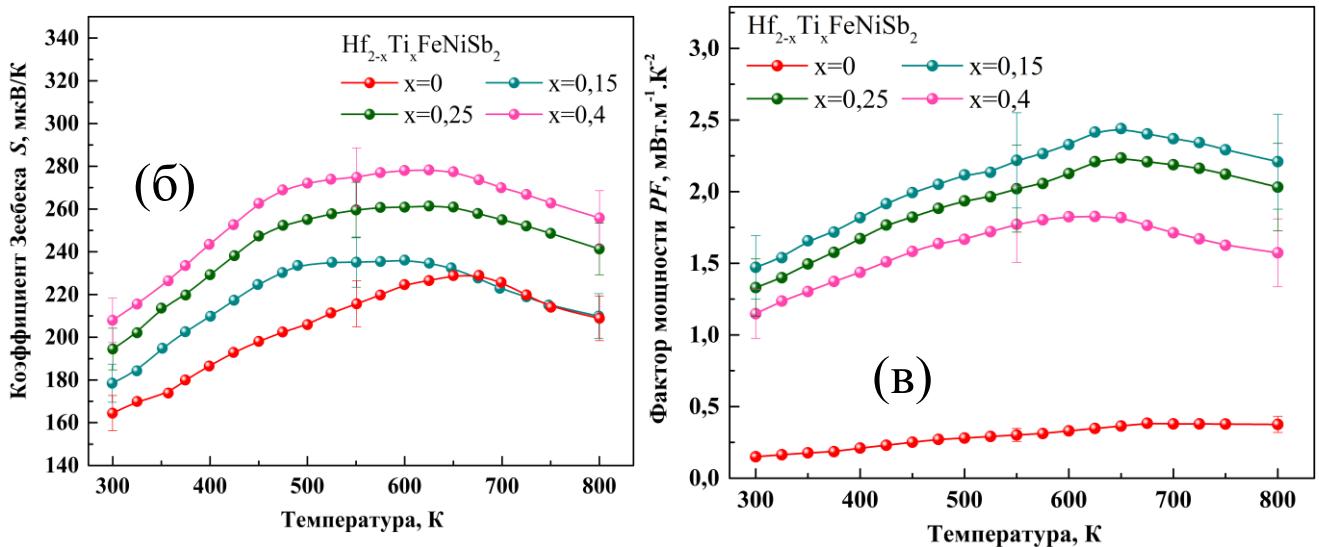
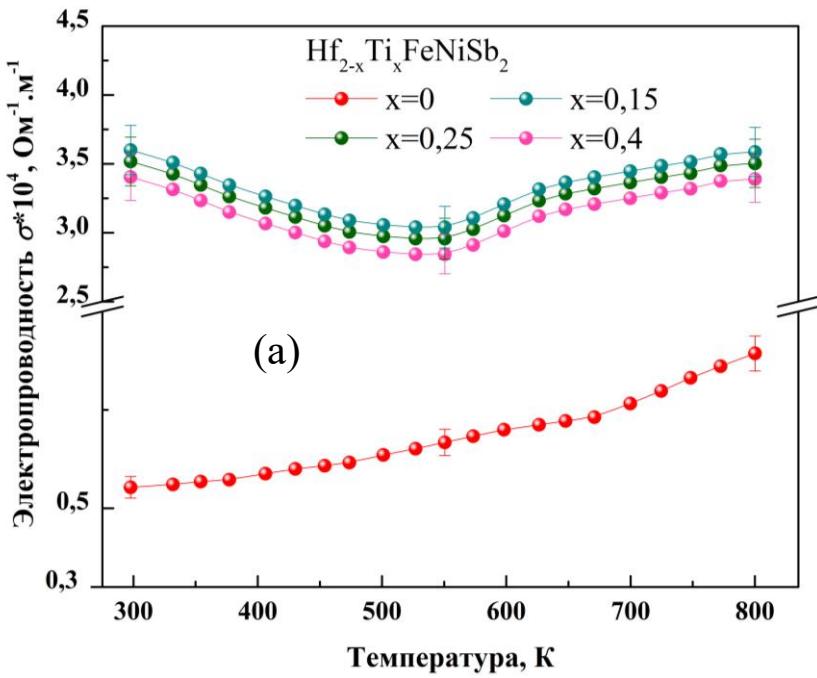


Рисунок 4.4 - Температурная зависимость (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, а также (в) фактора мощности для образцов $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$ ($x=0, 0,15; 0,25; 0,4$), соответственно.

На рисунке 4.4 (в) показан фактор мощности PF исследуемых образцов. PF увеличивается с ростом температуры до максимальной точки, а затем снижается, за исключением соединения $Hf_2FeNiSb_2$, которое демонстрирует лучшие показатели с ростом температуры. Данное поведение объясняется как характером коэффициента Зеебека, так и электропроводности. Однако

максимальное значение $PF = 2,33 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2} \pm 0,3 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ было достигнуто для соединения $\text{Hf}_{1,85}\text{Ti}_{0,15}\text{FeNiSb}_2$ при температуре 600 К.

Таблица 4.2 Коэффициент Зеебека (S), электропроводность (σ), фактор мощности (PF) и плотность (D) соответствующих образцов при комнатной температуре.

Образцы	S (мкВ/К)	σ ($10^4 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$)	PF ($\text{мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$)	D ($\text{г}/\text{см}^3$)
$\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$	164 ± 8	$0,55 \pm 0,03$	$0,15 \pm 0,02$	9,27
$\text{Hf}_{1,85}\text{Ti}_{0,15}\text{FeNiSb}_2$	178 ± 9	$3,6 \pm 0,2$	$1,47 \pm 0,2$	9,85
$\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_2$	194 ± 10	$3,5 \pm 0,2$	$1,33 \pm 0,2$	9,91
$\text{Hf}_{1,6}\text{Ti}_{0,4}\text{FeNiSb}_2$	207 ± 10	$3,4 \pm 0,2$	$1,15 \pm 0,2$	8,71

4.3.3 Термофизические свойства и добротность zT

На рисунке 4.5 (а) показана решеточная теплопроводность полученных сплавов $\text{ДСГ}, \text{Hf}_2\text{xTi}_x\text{FeNiSb}_2$ ($x = 0,00; 0,15; 0,25; 0,40$). На вставке представлена κ теплопроводность всей системы.

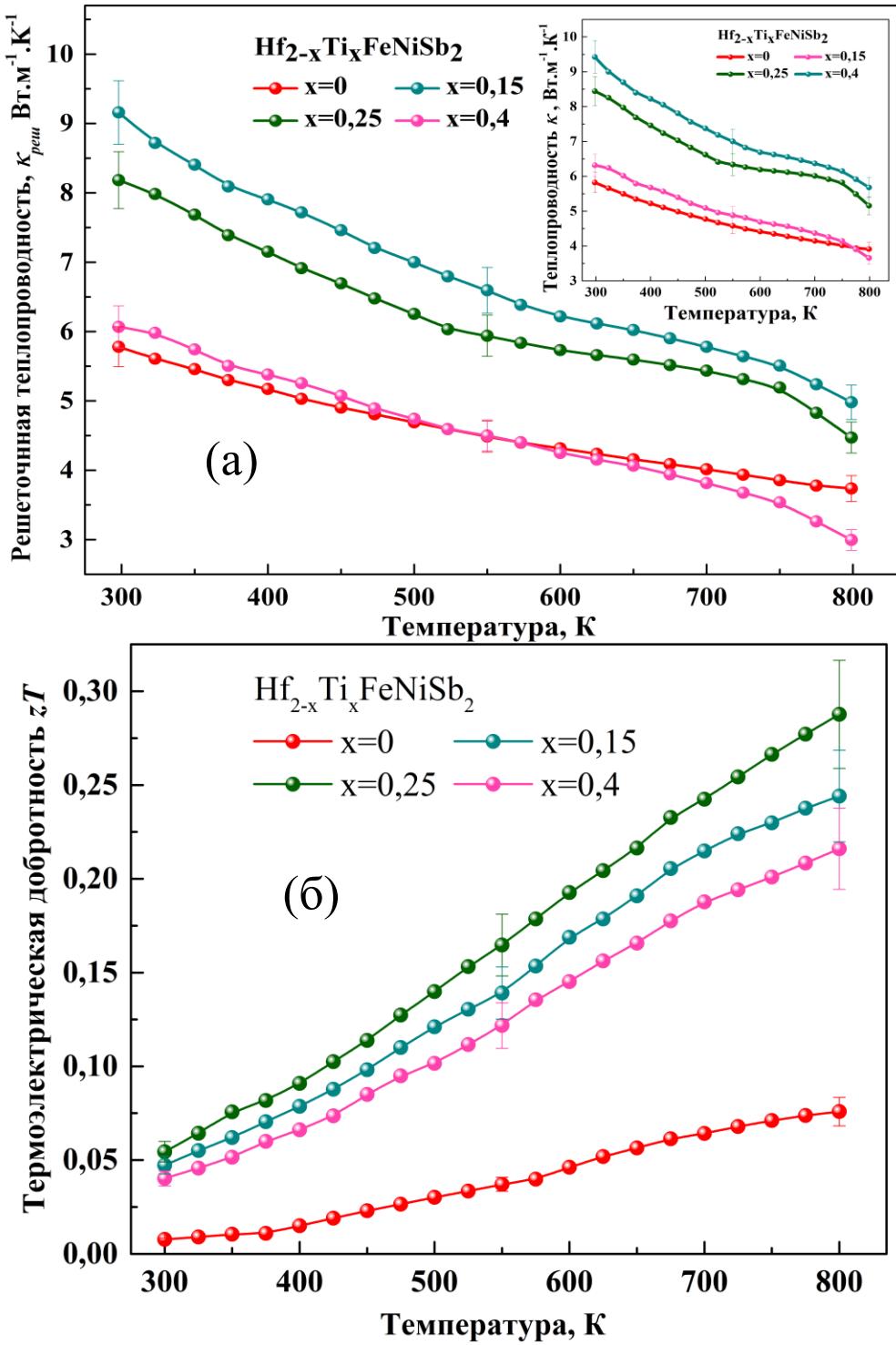


Рисунок 4.5- Температурная зависимость (а) решеточной теплопроводности (общая теплопроводность на вставке), (б) термоэлектрической добродотности для образцов $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$ ($x=0, 0.15; 0.25; 0.4$).

Среди всех образцов сплав $Hf_2FeNiSb_2$ показал самую низкую теплопроводность, равную $5,82 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1} \pm 0,3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при комнатной температуре. Уменьшение в основном происходит за счет снижения решеточной теплопроводности, вклад которой в системе больше по сравнению с электронной ($\kappa_{эл}$) (см. Таблицу 4.3). Это снижение может быть связано с меньшим размером зерна, что подтверждается исследованиями микроструктуры методом СЭМ, показанными на рисунке 4.3. Кроме того, присутствуют дислокации, пористость, границы зерен и атомный беспорядок как дефекты кристалла, которые индуцируются измельчением образцов с последующим искровым плазменным спеканием. Они являются факторами, влияющими на теплопроводность [104, 111].

Значения теплопроводности снижаются при более высоких температурах из-за усиления механизма фонон-фононного рассеяния, характерного для сплавов полу-Гейслера [112, 113]. Также теплопроводность образцов зависит от пористости. Присутствие пористости снижает значения теплопроводности, что в основном связано с рассеянием, происходящим на границе пора-зерно [114, 115]. Для оценки зависимости пористости от теплопроводности системы $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$ было использовано уравнение Максвелла-Эйкена [116].

$$\kappa_{eff} = \kappa \frac{1-p}{1-\beta p} \quad (4.1)$$

Где p - пористость материала (от 0 до 1);

β - поправочный коэффициент ($\beta = 2$, форма пор приблизительно сферическая);

κ_{eff} - скорректированное эффективное значение теплопроводности, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

Пористость всех образцов была измерена при температуре 300 К, а результаты измерений представлены в Таблице 4.2. Из данных Таблицы 4.3 видно, что с увеличением пористости наблюдается уменьшение коэффициентов теплопроводности.

Таблица 4.3 теплопроводность (κ), решеточная (κ_{peu}) и электронная (κ_{el}) теплопроводности при комнатной температуре, пористость (p), а также скорректированные значения эффективной теплопроводности (κ_{eff}) соответствующих образцов.

Образцы	κ (Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹)	κ_{peu} (Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹)	κ_{el} (Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹)	p	κ_{eff} (Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹)
Hf ₂ FeNiSb ₂	5,82±0,3	5,78±0,3	0,04	0,073	5,91±0,3
Hf _{1,85} Ti _{0,15} FeNiSb ₂	9,42±0,5	9,15±0,5	0,26	0,015	9,51±0,5
Hf _{1,75} Ti _{0,25} FeNiSb ₂	8,44±0,4	8,18±0,4	0,258	0,009	8,52±0,4
Hf _{1,6} Ti _{0,4} FeNiSb ₂	6,31±0,3	6,06±0,3	0,25	0,129	6,40±0,3

На рисунке 4.5 (б) показана термоэлектрическая добротность (zT) для исследуемых образцов. В целом, zT увеличивается с повышением температуры, демонстрируя наибольшее значение 0,28±0,03 при 800 К для сплава Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb₂. Увеличение добротности объясняется увеличением PF и снижением теплопроводности. Улучшение характеристик может быть достигнуто путем введения замещающих элементов в соединения при дальнейших исследованиях.

4.4 Выводы по главе 4

Образцы Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb₂ где $x= 0, 0.15, 0.25, 0.4$ были синтезированы методом спиннингования и были исследованы параметры термоэлектрической эффективности данных сплавов. Полученные образцы имели характеристики, присущие полупроводникам р-типа, о чем свидетельствовали положительные значения коэффициента Зеебека. Благодаря легированию титаном, полученные образцы обладают большей электропроводностью, чем сплав Hf₂FeNiSb₂. Наличие пор, способствующее неупорядоченному рассеянию фононов, снижает значения теплопроводности относительно сплава TiCoSb. Однако в настоящее время изучаются возможные пути по оптимизации значений теплопроводности, например легирование сплавов предшественников текущей системы замещающими элементами, такими как олово или индий, для увеличения рассеяния фононного беспорядка и повышения электрофизических характеристик.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА ТРАНСПОРТНЫЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_2$, ЛЕГИРОВАННЫХ ИНДИЕМ

5.1 Введение

Основная цель исследования, проведенного в этой главе, - сравнительная характеристика методов синтеза, таких как спиннингование расплава, который использовался для получения в двух предыдущих главах, и помол в шаровой мельнице, а также анализ их влияния на транспортные и термоэлектрические свойства легированной индием серии ранее полученного сплава $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_2$.

В предыдущей главе образцы $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$ где $x = 0, 0.15, 0.25, 0.4$ были синтезированы методом спиннингования расплава, а также исследованы их термоэлектрические свойства. Был сделан вывод, что благодаря легированию титаном полученные образцы обладают большей электропроводностью, чем исходный сплав $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$. Наличие пор, способствующее неупорядоченному рассеянию, снижает значения теплопроводности относительно сплава TiCoSb [117]. После изучения литературы были предложены дальнейшие шаги для снижения значений теплопроводности, такие как легирование наиболее эффективного из ранее полученных сплавов такими элементами, как олово или индий, для увеличения рассеяния фононов и повышения электрофизических характеристик. Также было предложено изменить метод синтеза, поскольку метод механического помола может привести к образованию более мелких зерен и искажению кристаллической решетки, эти и многие другие факторы изучаются в данной главе.

В данной главе показано влияние метода синтеза (механического помола и спиннингования расплава) на транспортные и термоэлектрические свойства $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{2-y}\text{In}_y$, где $- y = 0.05$ и 0.1 . Исследования электро- и теплофизических свойств проводились в диапазоне температур $300 - 870$ К. Методы рентгеновской дифракции (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и Рентгеноспектрального анализа (РСА) использовались для изучения кристаллической структуры, морфологии, однородности и химического состава соответственно.

5.2 Процесс получения образцов

Исследуемые образцы были получены в соответствии с указанной стехиометрической формулой с двумя различными концентрациями индия в качестве легирующего элемента. Состав материала - $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{2-y}\text{In}_y$, где значения $y = 0.05$ и 0.1 . Для изготовления образцов использовались чистые элементы: стержень Fe (пруток 99,99%), кусок Ni (чистота 99,99%), стержень

Hf (чистота 99,99%), стержень Ti (чистота 99,99%), блок Sb (чистота 99,99%) и стержень индия (чистота 99,99%). В результате были получены сплавы $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,95}In_{0,5}$ и $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,9}In_{0,1}$. Предварительный сплав $Ni_{1,74}In$ был получен с помощью индукционной плавки в инертной атмосфере для введения индия в конечные продукты. Затем оставшиеся материалы-предшественники вместе с полученным $Ni_{1,74}In$ сплавом были подвергнуты дуговой плавке в атмосфере аргона. В результате этой процедуры было получено около 25 граммов каждого из двух соединений. Чтобы предотвратить потерю сурьмы во время дуговой плавки, в смесь дополнительно ввели 3 масс.% Sb. Для получения однородных сплавов слитки последовательно переплавляли.

Полученные слитки были равномерно разделены на две части, каждая весом около 12 граммов. На первом этапе был получен мелкодисперсный порошок путем измельчения слитков в шаровой мельнице в течение 90 минут при скорости 450 оборотов в минуту. Затем порошок отжигали в среде аргона в течение 72 часов при температуре 1073 К. Вторую часть поместили в кварцевые ампулы с соплом диаметром 0,3 мм каждая для получения лент. Материал был расплавлен с помощью процесса спиннингования расплава под воздействием давления Ar. Затем его собирали на вращающемся со скоростью 20 м/с металлическом колесе. Ленты каждого сплава измельчались вручную в течение 30 минут до образования порошка. Консолидация образцов производилась методом искрового плазменного спекания. Толщина таблеток составляла 2 мм, а диаметр - 12,7 мм. Порошковые продукты помещались в графитовую форму и затем сжимались в течение 15 минут при давлении 65 МПа и температуре 1023 К. После этого все четыре таблетки были разрезаны на бруски размером 10 мм × 2,5 мм × 1,5 мм для дальнейших исследований параметров термоэлектрической эффективности.

5.3 Интерпретация полученных результатов

5.3.1 Структурные исследования

На рисунке 5.1 представлены рентгенограммы, полученные при комнатной температуре для образцов $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{2-y}In_y$ где $- y = 0,05$ и $0,1$, полученных с использованием метода спиннингования расплава и механического помола. Далее два образца, полученные методом спиннингования расплава, будут обозначаться (СР), а два других образца, синтезированные методом механического помола, - (МП). Методом РГА показано, что их пики соответствуют сплаву Гейслера HfFeSb, с небольшим присутствием Hf. Все четыре образца имеют кубическую кристаллическую структуру с пространственной группой ($F\bar{4}3m$). Что касается параметра решетки, то наблюдается небольшое различие между образцами, полученными различными методами (см. таблицу 5.1). В

частности, решетка в образцах после механического помола имеет больший размер по сравнению с решеткой образцов, полученных методом спиннингования расплава. Изменение параметра решетки объясняется образованием дефектов решетки в процессе механического помола, что приводит к расширению решетки [118]. Форма и углы пиков указывают на однородность и мелкозернистость образцов, что приводит к значительному снижению теплопроводности.

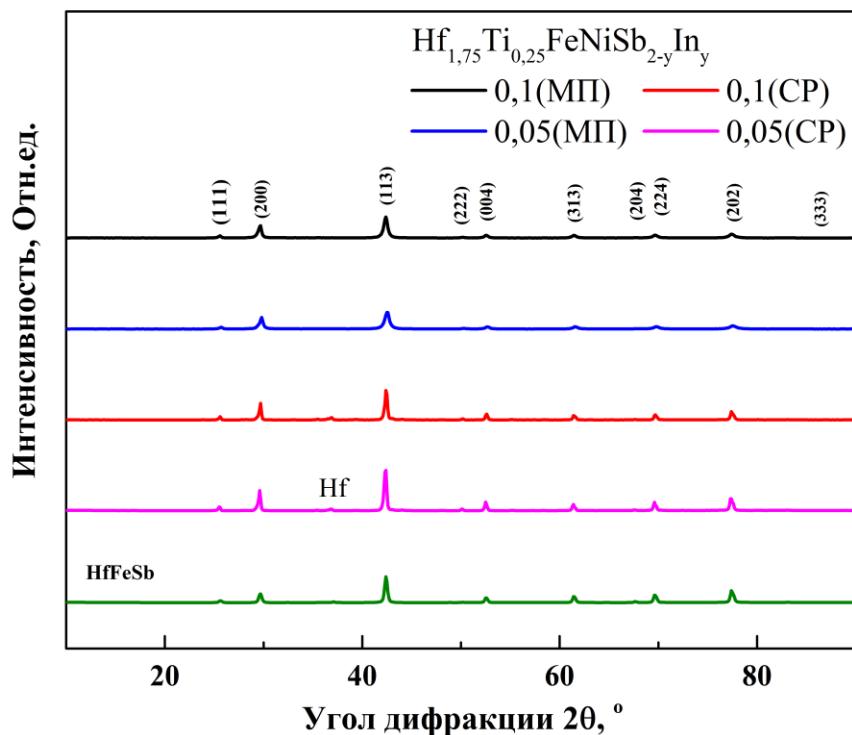


Рисунок 5.1 - Дифрактограмма $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{2-y}\text{In}_y$ где $y = 0,05$ и $0,1$, (CP) и (МП) означают образцы, полученные методом спиннингования расплава и механического помола соответственно.

Изображение, полученное в обратно рассеянных электронах, и PCA-картирование состава $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,9}\text{In}_{0,1}$, полученного методом спиннингования расплава, показали практически равномерное распределение элементов, как следует из их номинальной формулы (см. Рисунок 5.2). Экспериментально определенные составы близко соответствуют желаемым формулам и без наличия примесей (см. таблицу 5.1). Хотя в изготовленных образцах наблюдается небольшое расхождение в содержании никеля и индия, оно незначительно. Это расхождение вызвано использованием в процессе синтеза предварительного сплава $\text{Ni}_{1,74}\text{In}$, который был необходим для введения индия в эту двойную систему Гейслера.

На рисунке 5.3 представлены изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) порошковых образцов $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,95}\text{In}_{0,05}$ и $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,9}\text{In}_{0,1}$, а также лент, сформированных методом спиннингования расплава образцов $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,95}\text{In}_{0,05}$ и $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,9}\text{In}_{0,1}$. Каждый состав является поликристаллическим мелкозернистым и однородным. Средний размер частиц для $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,95}\text{In}_{0,05}$ (МП), $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,9}\text{In}_{0,1}$ (МП), $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,95}\text{In}_{0,05}$ (CP) и $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,9}\text{In}_{0,1}$ (CP) составляет 251 нм, 320 нм, 261 нм и 324 нм, соответственно. Наличие мелких зерен значительно снижает теплопроводность решетки, вследствие рассеяния фононов по границам зерен [117].

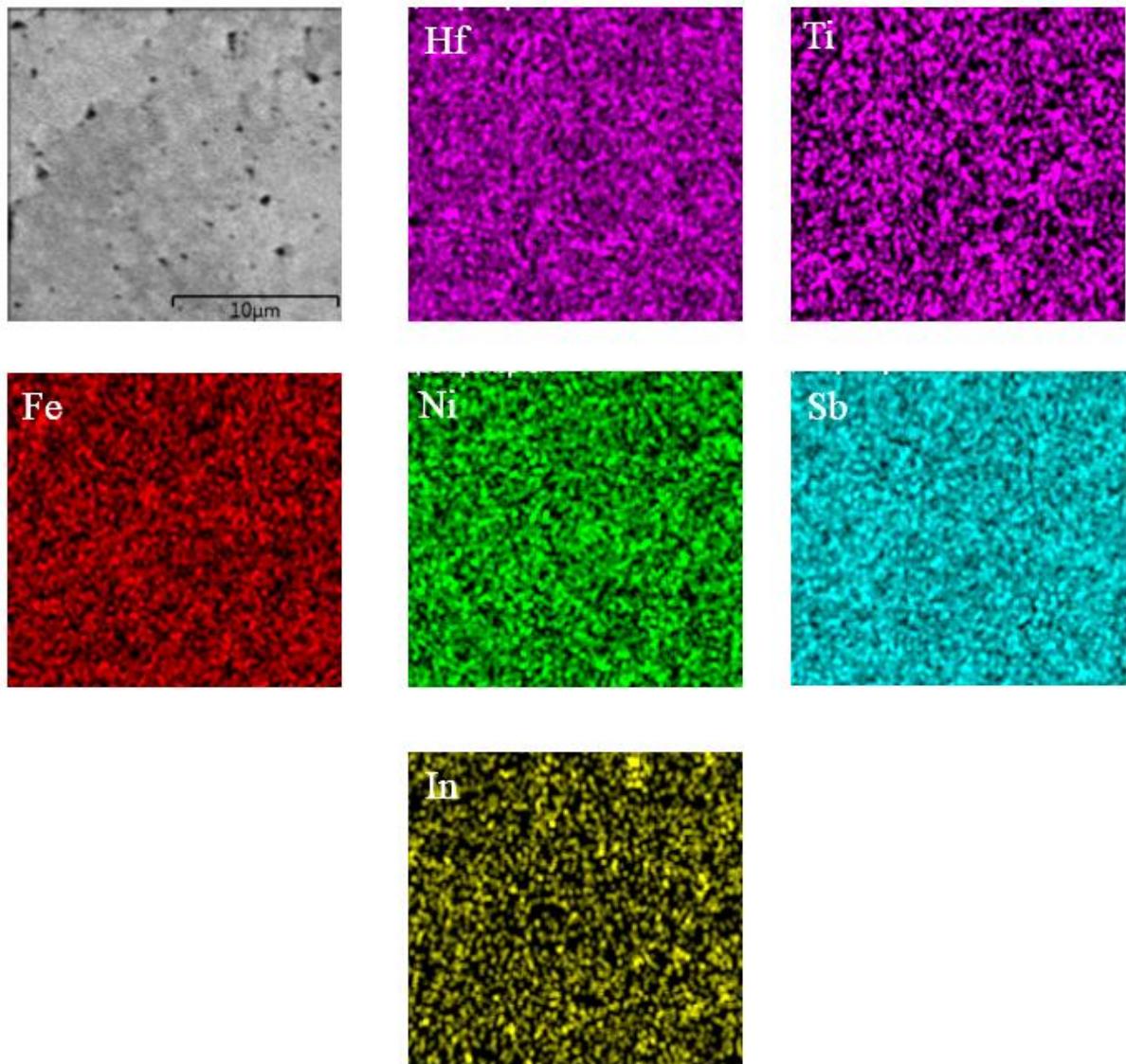


Рисунок 5.2 - Изображение в обратно рассеянных электронах и РСА-картирование состава поверхности образца, приготовленного методом спиннингования расплава $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,9}\text{In}_{0,1}$ (CP), после ИПС при 1023 К под давлением 65 МПа в течение 15 мин (поверхности после полировки)

Таблица 5.1 Сравнение номинального состава с фактическим (по РСА) и параметр решетки (\AA) для образцов $\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_{2-y}\text{In}_y$ где $y = 0,05$ и $0,1$ (МП) и (СР).

Номинальный состав	Фактический состав (по РСА)	Параметр решетки (\AA)
$\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_{1.95}\text{In}_{0.05}$ (МП)	$\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.237}\text{Fe}_{1.096}\text{Ni}_{1.128}\text{Sb}_{1.96}\text{In}_{0.032}$	$6,039 \pm 0,001$
$\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_{1.9}\text{In}_{0.1}$ (МП)	$\text{Hf}_{1.86}\text{Ti}_{0.228}\text{Fe}_{1.12}\text{Ni}_{1.148}\text{Sb}_{1.896}\text{In}_{0.088}$	$6,039 \pm 0,001$
$\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_{1.95}\text{In}_{0.05}$ (СР)	$\text{Hf}_{1.84}\text{Ti}_{0.236}\text{Fe}_{1.088}\text{Ni}_{1.136}\text{Sb}_{1.946}\text{In}_{0.04}$	$6,0384 \pm 0,001$
$\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_{1.9}\text{In}_{0.1}$ (СР)	$\text{Hf}_{1.77}\text{Ti}_{0.332}\text{Fe}_{1.056}\text{Ni}_{1.134}\text{Sb}_{1.938}\text{In}_{0.064}$	$6,0384 \pm 0,001$

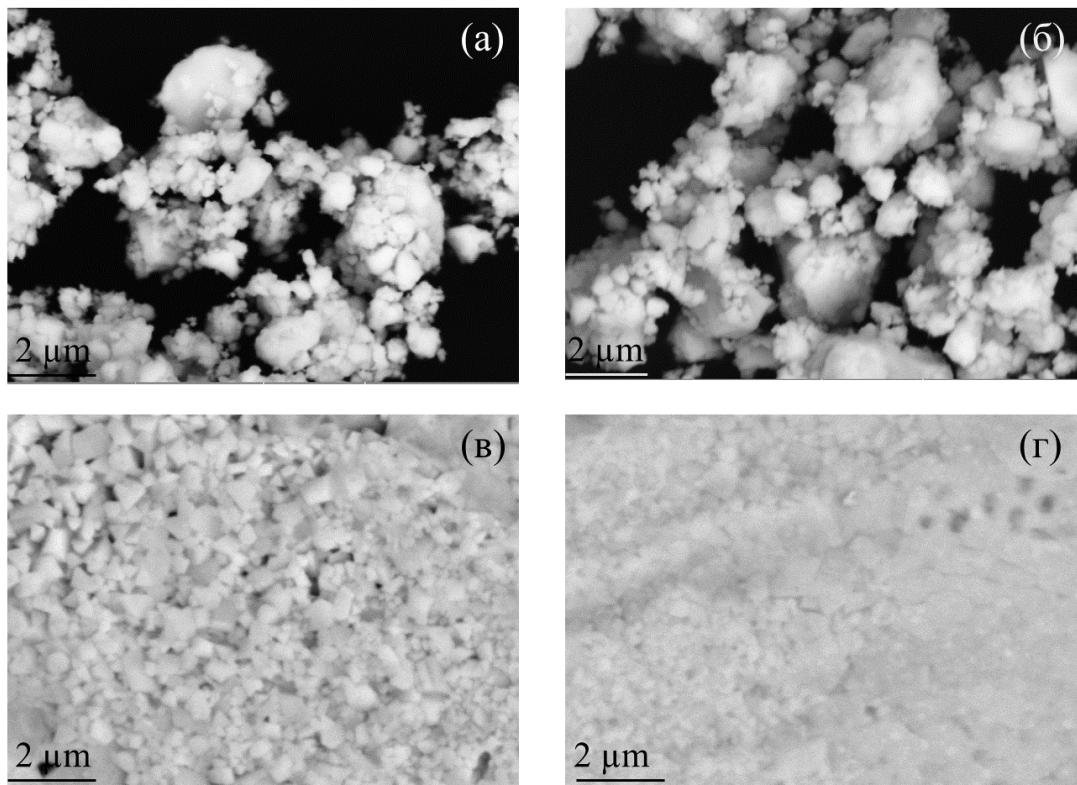


Рисунок 5.3 - СЭМ-микрофотографии образцов, синтезированных методом спиннингования расплава и механического помола. (а) $\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_{1.95}\text{In}_{0.05}$ и (б) $\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_{1.9}\text{In}_{0.1}$ - образцы отожженного порошка, полученного методом механического помола. (в) и (г) представляют собой микрофотографии СЭМ для образцов лент из расплава $\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_{1.95}\text{In}_{0.05}$ и $\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_{1.9}\text{In}_{0.1}$.

5.3.2 Термоэлектрические характеристики

На рисунке 5.4 (а) приведена зависимость электропроводности (σ) от температуры для полученных образцов $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,9}In_{0,1}$ (МП), $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,9}In_{0,1}$ (CP), $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,95}In_{0,05}$ (МП) и $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,95}In_{0,05}$ (CP). Электропроводность образцов плавно увеличивается в среднетемпературном диапазоне, проявляя характерное поведение, наблюдаемое в полупроводниках. Затем она испытывает более быстрый рост в высокотемпературном диапазоне. Наблюдаемое изменение электропроводности с температурой объясняется термическим возбуждением внутренних носителей заряда. Замечено, что электропроводность образцов, полученных методом спиннингования расплава, несколько выше, чем у образцов, полученных методом механического помола. Это может быть связано с образованием несколько более плотных образцов, полученных методом спиннингования расплава, о чем свидетельствуют результаты измерений плотности (см. таблицу 5.2). Увеличение плотности образцов, изготовленных методом спиннингования расплава, по сравнению с образцами, изготовленными методом механического помола, приводит к уменьшению рассеяния электронов по образцу и, как следствие, к более высоким значениям электропроводности в том же температурном диапазоне [112, 86]. Сплав $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,9}In_{0,1}$ (CP) продемонстрировал самое высокое значение электропроводности $37803\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1} \pm 1890\text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ при 870 К , что превышает как наши предыдущие экспериментальные результаты для $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_2$, так и данные, полученные для $TiHfFeNiSb_{1,7}Sn_{0,3}$ [117, 86].

На рисунке 5.4 (б) показано изменение коэффициента Зеебека в диапазоне температур $300\text{--}870\text{ К}$. Все полученные образцы являются полупроводниками р-типа, о чем свидетельствуют положительные значения коэффициента Зеебека. Вначале, при повышении температуры до примерно 650 К , значения коэффициента Зеебека достигают своего пика, а затем быстро снижаются. Данную зависимость можно объяснить влиянием доминирующих носителей заряда (дырок), что может привести к увеличению коэффициента Зеебека при достижении 650 К . Затем неосновные носители заряда (электроны) начинают играть доминирующую роль, что приводит к наблюдаемому снижению значений коэффициента Зеебека [9]. Образец $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,95}In_{0,05}$ (МП) показывает максимальное значение коэффициента Зеебека $254\text{ мкВ/К} \pm 13\text{ мкВ/К}$ при температуре 627 К .

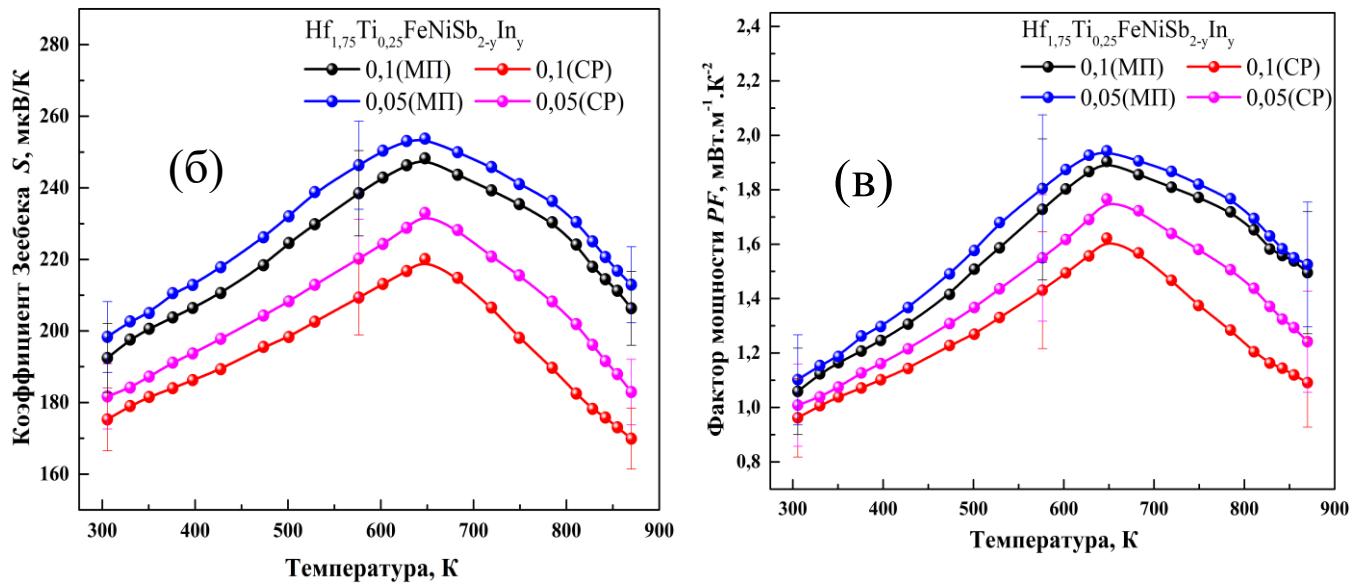
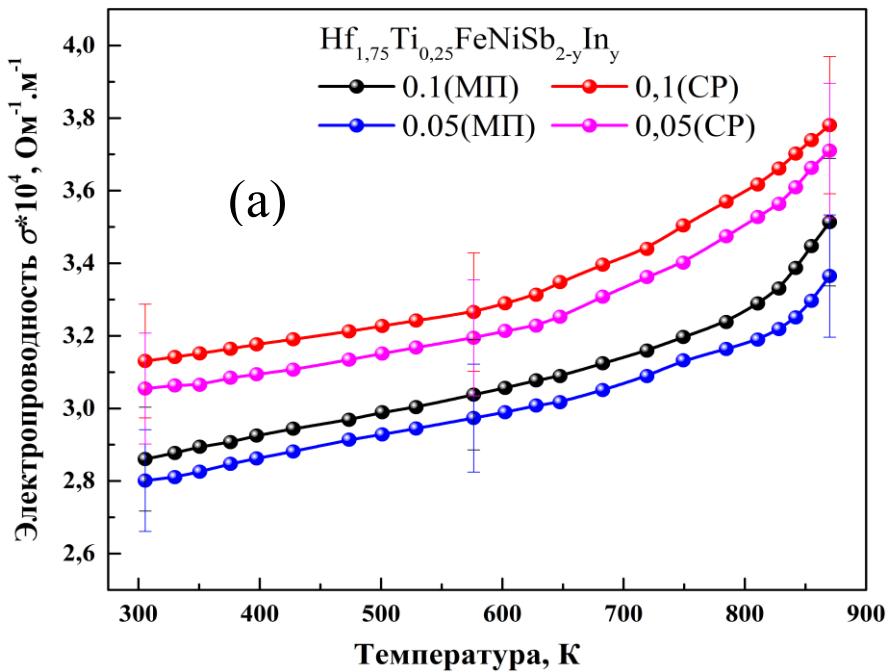


Рисунок 5.4 - Температурная зависимость (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека, а также (в) фактора мощности для $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{2-y}\text{In}_y$ где $y = 0,05$ и $0,1$, (CP) и (МП).

Зависимость фактора мощности (см. Рисунок 5.4 (в)) имеет возрастающий характер до определенной температуры, после чего значения снижаются. Такое поведение можно объяснить видом зависимости коэффициента Зеебека и электропроводности. Сплав $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{1,95}\text{In}_{0,05}(\text{B})$ достиг максимального значения $PF = 1.94 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2} \pm 0.3 \text{ мВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ при температуре 648 К.

Таблица 5.2 Коэффициент Зеебека (S), электропроводность (σ), фактор мощности (PF), плотность (D) образцов при комнатной температуре.

Образцы	S (мкВ/К)	σ (10^4 Ом $^{-1}$.м $^{-1}$)	PF (мВт.м $^{-1}$.К $^{-2}$)	D (г/см 3)
Hf _{1,75} Ti _{0,25} FeNiSb _{1,95} In _{0,05} (МП)	198 ± 10	2,80 ± 0,1	1,102 ± 0,2	9,12
Hf _{1,75} Ti _{0,25} FeNiSb _{1,9} In _{0,1} (МП)	192 ± 10	2,86 ± 0,1	1,059 ± 0,2	8,34
Hf _{1,75} Ti _{0,25} FeNiSb _{1,95} In _{0,05} (CP)	182 ± 9	3,05 ± 0,2	1,009 ± 0,2	9,56
Hf _{1,75} Ti _{0,25} FeNiSb _{1,9} In _{0,1} (CP)	175 ± 9	3,13 ± 0,2	0,962 ± 0,1	8,89

5.3.3 Термальные свойства и значение zT

На рисунке 5.5 (а) показана температурная зависимость общей теплопроводности полученных сплавов номинального состава Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,9}In_{0,1}(МП), Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,9}In_{0,1}(CP), Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,95}In_{0,05}(МП) и Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,95}In_{0,05}(CP). График на вставке иллюстрирует решеточную теплопроводность для каждого образца. При комнатной температуре образец Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,9}In_{0,1}(МП) имеет самое низкое значение теплопроводности, которое составляет 4.30 Вт·м $^{-1}$ ·К $^{-1}$ ± 0.2 Вт·м $^{-1}$ ·К $^{-1}$. В основном это связано с тенденцией изменения решеточной теплопроводности ($\kappa_{\text{реш}}$), которая доминирует в системе по сравнению с электронной ($\kappa_{\text{эл}}$) (см. Таблицу 5.3).

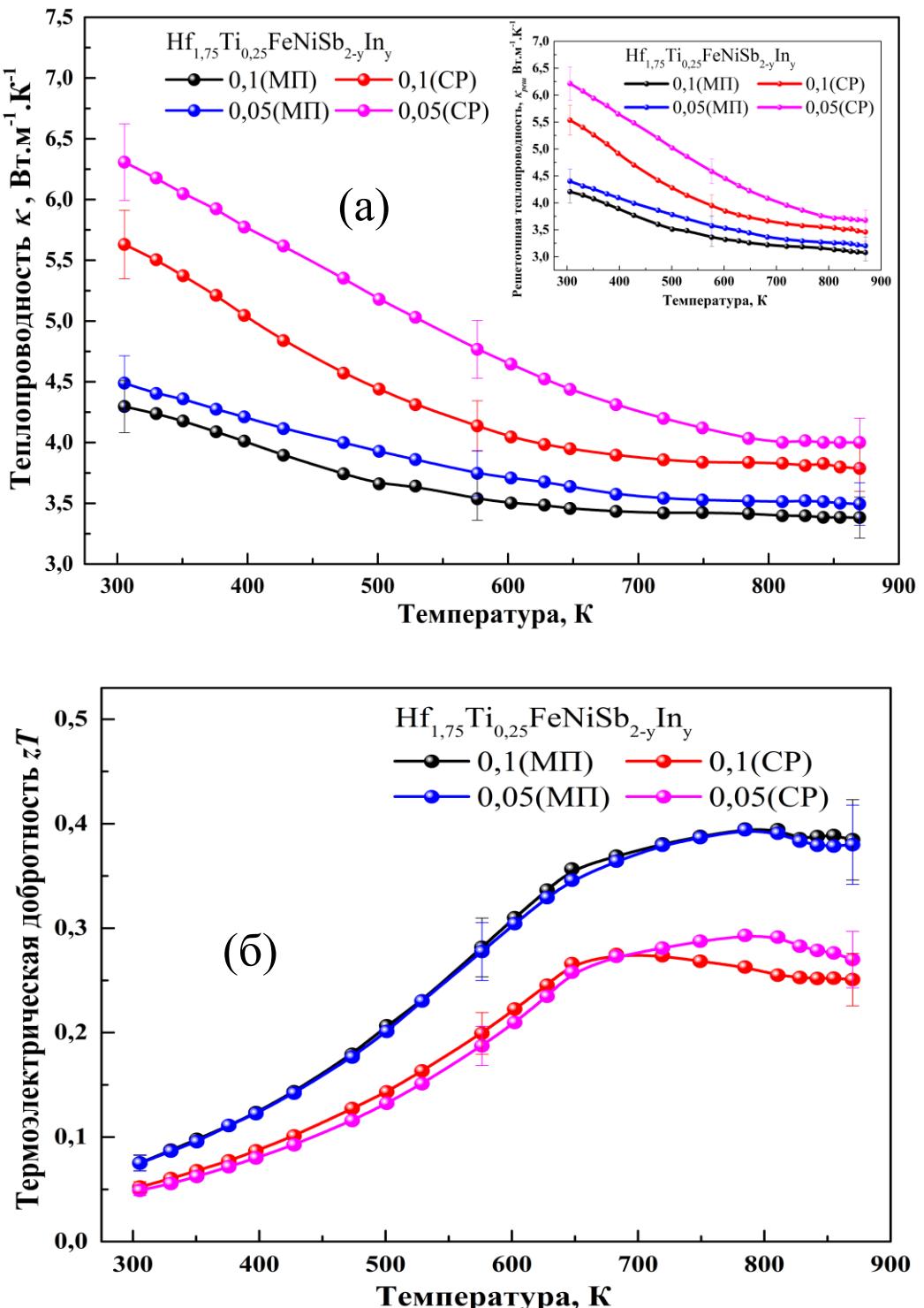


Рисунок 5.5 - Температурные зависимости: (а) теплопроводности (κ) и (б) термоэлектрической добродотности zT $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{2-y}In_y$ где $y = 0,05$ и $0,1$, (СР) и (МП). На вставке в (а) представлена рассчитанная теплопроводность решетки (κ_{peru}).

Снижение κ можно объяснить тем, что значения плотности образцов, спеченных из порошка после механического помола, были ниже, чем у образцов, полученных методом спиннингования расплава. Одной из основных причин такой низкой плотности является наличие частиц меньшего размера, что можно увидеть на микрофотографиях, полученных с помощью СЭМ (см. Рисунок 5.3). Дополнительный интерес представляет то, что границы зерен, дислокации, пористость и дефекты кристалла в основном возникают в результате механического помола образцов, за которым следует процесс искрового плазменного спекания; на теплопроводность влияет каждый из факторов, описанных ранее [11, 111].

В области высоких температур значения теплопроводности падают в результате возрастания эффекта фонон-фононного рассеяния, который наблюдается в большинстве сплавов полу-Гейслера [112, 113].

Существует корреляция между наличием пор (пористостью (p)), и теплопроводностью полученных образцов. Эти поры являются основным местом рассеяния фононов [114, 115], и когда этот параметр увеличивается, теплопроводность уменьшается в соответствии с уравнением Максвелла-Эйкена (см. уравнение 4.1).

В Таблице. 5.3 приведены значения пористости, полученные для образцов при температуре 300 К. В большинстве случаев наблюдается заметная связь между пористостью и теплопроводностью. Одновременно с уменьшением значений пористости увеличиваются значения теплопроводности (см. Таблицу 5.3).

Таблица 5.3 Общая теплопроводность (κ), решеточная ($\kappa_{\text{реш}}$) и электронная ($\kappa_{\text{эл}}$) теплопроводности при комнатной температуре, пористость (p), а также рассчитанные с поправкой значения теплопроводности (κ_{eff}) соответствующих образцов.

Образцы	κ (Вт.м ⁻¹ .К ⁻¹)	$\kappa_{\text{реш}}$ (Вт.м ⁻¹ .К ⁻¹)	$\kappa_{\text{эл}}$ (Вт.м ⁻¹ .К ⁻¹)	p	κ_{eff} (Вт.м ⁻¹ .К ⁻¹)
Hf _{1,75} Ti _{0,25} FeNiSb _{1,95} In _{0,05} (МП)	4,49 ± 0,2	4,4 ± 0,2	0,08	0,088	4,97 ± 0,3
Hf _{1,75} Ti _{0,25} FeNiSb _{1,9} In _{0,1} (МП)	4,30 ± 0,2	4,21 ± 0,2	0,09	0,166	5,36 ± 0,3
Hf _{1,75} Ti _{0,25} FeNiSb _{1,95} In _{0,05} (CP)	6,31 ± 0,3	6,21 ± 0,3	0,09	0,044	6,61 ± 0,3
Hf _{1,75} Ti _{0,25} FeNiSb _{1,9} In _{0,1} (CP)	5,63 ± 0,3	5,53 ± 0,3	0,1	0,111	6,34 ± 0,3

Термоэлектрическая добротности (zT) полученных образцов представлена на рисунке 5.5 (б). Можно заметить значительное увеличение 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, достигает максимального значения $zT = 0.38 \pm 0.04$ при температуре 870 К, что превосходит результат для сплава $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_2$, полученного ранее методом плавления, которое составляло приблизительно $zT = 0.28$ [117]. Это улучшение значений добротности можно объяснить снижением значений теплопроводности. Изучение более сложных методов синтеза этих соединений позволит добиться оптимизации параметров термоэлектрической эффективности в последующих исследовательских экспериментах.

5.4 Выводы по главе 5

Были синтезированы четыре образца $\text{Hf}_{1,75}\text{Ti}_{0,25}\text{FeNiSb}_{2-y}\text{In}_y$; где $y = 0,05$ и $0,1$ с использованием как метода механического помола, так и метода спиннингования расплава. Положительные значения измеренного коэффициента Зеебека означают, что полученные образцы демонстрируют типичное поведение полупроводников р-типа. Электропроводность образцов, полученных методом спиннингования расплава, выше, чем у образцов после шарового помола, что связано с большим размером зерна у первых, что уменьшает вероятность рассеяния носителей заряда. Теплопроводность ниже для образцов, полученных методом механического помола, поскольку они содержат больше пор по сравнению с образцами, полученными методом спиннингования расплава. Этому результату способствует ряд причин, включая повышенную неупорядоченность решетки, поры и границы зерен, что затрудняет распространение фононного транспорта по решетке. Значения термоэлектрической эффективности главным образом зависят от теплопроводности, поскольку теплопроводность образцов, синтезированных методом механического помола, была значительно ниже, чем для образцов после спиннингования расплава. Дальнейшая оптимизация может быть проведена регулировкой параметров синтеза, таких как продолжительность помола или скорость вращения барабана в расплаве.

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 $M_2FeNiSb_2$, 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 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 $M_2FeNiSb_2$, 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 $Ti_2FeNiSb_2$. Тем не менее, сплавов с номинальным составом $Hf_{1,75}Ti_{0,25}FeNiSb_{1,9}In_{0,1}$, 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 $TiCoSb$, в $Hf_2FeNiSb_2$ можно использовать различные легирующие элементы, такие как Ti. Легирование усиливает рассеяние фононов в решетке. В системе $Hf_{2-x}Ti_xFeNiSb_2$, где уровень легирования составляет $x = 0,4$, наблюдается заметное снижение решеточной составляющей теплопроводности при комнатной температуре ($6,06 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$) по сравнению с соединением $TiCoSb$ ($18 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$). Кроме того, показано существенное увеличение электропроводности в результате повышения концентрации носителей заряда после введения Ti в систему

$\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$. Наблюдаемый результат привел к максимальному значению zT , равному 0,28 для образца с номинальным составом $\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_2$ при температуре 800 К.

5. Было проведено исследование, направленное на изучение влияния технологии синтеза на параметры термоэлектрической эффективности. Соединение $\text{Hf}_{1.75}\text{Ti}_{0.25}\text{FeNiSb}_{1.9}\text{In}_{0.1}$ 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 $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$ 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 $\text{Bi}_{2-x}\text{Ag}_x\text{Se}_3$ 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_2Te_3 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. Serhiienko, 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 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ ($0.1 \leq x \leq 0.7$), 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 $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Se}_3$ 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 $\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ 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 $\text{Bi}_{2-x}\text{Na}_x\text{Te}_3$ 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. Serhiienko, 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. Serhiienko, 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. Wölfling, 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 $Ti_{1-x}Hf_xNiSn_{1-y}Sb_y$ Half-Heusler thermoelectric alloys, *Adv. Mater.* 29 (36) (2017) 1702091. <https://doi.org/10.1002/adma.201702091>
- [20] G. Rögl, A. Grytsiv, M. Gürth, A. Tavassoli, C. Ebner, A. Wünschek, S. Puchegger, V. Sopranyuk, W. Schranz, E. Bauer, H. Müller, M. Zehetbauer, P. Rögl, 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 $V(Fe_{1-x}Co_x)Sb$ 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. Rögl, P. Heinrich, H. Müller, E. Bauer, M. Zehetbauer, P. Rögl, On the Half-Heusler compounds $Nb_{1-x}\{Ti, Zr, Hf\}_xFeSb$: 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 2nd 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. Susorenny, 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] D. M. Rowe, ed. CRC handbook of thermoelectrics, CRC press, 1995.
- [43] T. M. Tritt, Thermoelectric materials: Principles, structure, properties, and applications. Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition) (2002) 1 – 11. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01822-2>
- [44] J. C. A. Peltier, Nouvelles expériences sur la calorité des courants électriques, *Annales de Chimie et de Physique*, 57 (1834) 371-386.
- [45] H. J. Goldsmid, Introduction to thermoelectricity, Springer, 2010.
- [46] W. Thomson, XIX. On the electro-dynamic qualities of metals: Effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron., *Proc. R. Soc. London, Ser. 8* (1857) 546-550. <https://doi.org/10.1098/rspl.1856.0144>
- [47] C. Kittel, Introduction to solid state physics, John Wiley & sons, 2005.
- [48] S. M. Sze, K. K. Ng, Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, 2006.
- [49] R. F. Pierret, G. W. Neudeck, Advanced semiconductor fundamentals, Pearson Education Inc., 1987.
- [50] M. Jonson, G. D. Mahan, Mott's formula for the thermopower and the Wiedemann-Franz law, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 21 (10) (1980) 4223. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.21.4223>
- [51] G. D. Mahan, Many-Particle Physics, Springer, 2000. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5714-9>
- [52] Y. M. Poplavko, Electronic materials: principles and applied science, Elsevier, 2018.
- [53] H. S. Kim, Z. M. Gibbs, Y. Tang, H. Wang, G. J. Snyder, Characterization of Lorenz number with Seebeck coefficient measurement, *APL Mater.* 3 (4) (2015) 041506. <https://doi.org/10.1063/1.4908244>
- [54] J. M. Ziman, Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids, Oxford University Press, 2001.
- [55] P. G. Klemens, Thermal conductivity and lattice vibrational modes, Academic Press, 1958. [https://doi.org/10.1016/S0081-1947\(08\)60551-2](https://doi.org/10.1016/S0081-1947(08)60551-2)
- [56] L. D. Zhao, S. H. Lo, Y. Zhang, H. Sun, G. Tan, C. Uher, C. Wolverton, V. Dravid, M. G. Kanatzidis, Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric performance in SnSe crystals, *Nature* 508 (2014) 373–377. <https://doi.org/10.1038/nature13184>

- [57] Y. Pei, J. Lensch-Falk, E. S. Toberer, D. L. Medlin, G. J. Snyder, High thermoelectric performance in PbTe due to large nanoscale Ag₂Te precipitates and La doping, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2) (2011) 241-249. <https://doi.org/10.1002/adfm.201000878>
- [58] X. Zhang, L. D. Zhao, Thermoelectric materials: Energy conversion between heat and electricity, *J. Materomics*. 1 (2) (2015) 92-105. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.01.001>
- [59] H. Geng, X. Meng, H. Zhang, J. Zhang, Lattice thermal conductivity of nanograined half-Heusler solid solutions, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 202104. <https://doi.org/10.1063/1.4879248>
- [60] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, G. J. Snyder, Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states. *Science* 321 (5888) (2008) 554-557. <https://doi.org/10.1126/science.1159725>
- [61] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Goldsmid, *Thermoelectrics: Basic principles and new materials developments*, Springer, 2001. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04569-5>
- [62] R.F. Wang, S. Li, W. H. Xue, C. Chen, Y. M. Wang, X. J. Liu, Q. Zhang, Enhanced thermoelectric performance of n-type TiCoSb half-Heusler by Ta doping and Hf alloying, *Rare Met. Mater. Eng.* 40 (2021) 40-47. <https://doi.org/10.1007/s12598-020-01569-0>
- [63] J.P. Fleurial, Thermoelectric power generation materials: Technology and application opportunities, *Jom* 61 (2009) 79-85. <https://doi.org/10.1007/s11837-009-0057-z>
- [64] C. Uher, J. Yang, S. Hu, D. T. Morelli, G. P. Meisner, Transport properties of pure and doped MNiSn (M= Zr, Hf), *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 59 (13) (1999) 8615. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.8615>
- [65] F. G. Aliev, V. V. Kozyrkov, V. V. Moshchalkov, R. V. Scolozdra, K. Durczewski, Narrow band in the intermetallic compounds MNiSn (M= Ti, Zr, Hf), *Physik B - Condens. Matter* 80 (1990) 353-357. <https://doi.org/10.1007/BF01323516>
- [66] 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 (25) (2001) 4165-4167. <https://doi.org/10.1063/1.1425459>
- [67] S. Anand, K. Xia, V. I. Hegde, U. Aydemir, V. Kocevski, T. Zhu, C. Wolverton, G. J. Snyder, A valence balanced rule for discovery of 18-electron half-Heuslers with defects, *Energy Environ. Sci.* 11 (6) (2018) 1480-1488. <https://doi.org/10.1039/C8EE00306H>
- [68] S. Anand, M. Wood, Y. Xia, C. Wolverton, G. J. Snyder, Double half-heuslers, *Joule* 3 (5) (2019) 1226-1238. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.04.003>

- [69] M. P. Marder, Condensed Matter Physics, John Wiley & Sons, 2010.
- [70] E. G. Seebauer, M. C. Kratzer, Charged Semiconductor Defects: Structure, Thermodynamics and Diffusion, Springer, 2009. https://doi.org/10.1007/978-1-84882-059-3_8
- [71] S. N. H. Eliassen, A first principles study of lattice thermal conductivity in XNiSn (X= Ti, Zr, Hf) half-Heusler alloys for thermoelectric applications, M.Sc. thesis, University of Oslo, 2016. <http://urn.nb.no/URN:NBN:no-55405>
- [72] S. A. Barczak, R. J. Quinn, J. E. Halpin, K. Domosud, R. I. Smith, A. R. Baker, E. Don, I. Forbes, K. Refson, D. A. MacLaren, J. W. G. Bos, Suppression of thermal conductivity without impeding electron mobility in n-type XNiSn half-Heusler thermoelectrics, *J. Mater. Chem. A* 7 (47) (2019) 27124-27134. <https://doi.org/10.1039/C9TA10128D>
- [73] M. Beekman, D. T. Morelli, G. S. Nolas, Better thermoelectrics through glass-like crystals, *Nat. Mater.* 14 (12) (2015) 1182-1185. <https://doi.org/10.1038/nmat4461>
- [74] G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, Skutterudites: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29 (1) (1999) 89-116. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.29.1.89>
- [75] J. A. Dolyniuk, B. Owens-Baird, J. Wang, J. V. Zaikina, K. Kovnir, Clathrate thermoelectrics, *Mater. Sci. Eng.: R: Rep.* 108 (2016) 1-46. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2016.08.001>
- [76] A. A. Wilson, P. J. Taylor, D. S. Choi, S. P. Karna, Novel Thermoelectric Materials and Device Design Concepts, Springer, 2019. https://doi.org/10.1007/978-3-030-12057-3_12
- [77] G. A Naydenov, First Principles Modelling of Thermoelectric Materials, PhD thesis, University of York, 2019. <https://etheses.whiterose.ac.uk/24455/>
- [78] J. P. Heremans, B. Wiendlocha, A. M. Chamoire, Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors, *Energy Environ. Sci.* 5 (2) (2012) 5510-5530. <https://doi.org/10.1039/C1EE02612G>
- [79] S. I. Kim, K. H. Lee, H. A. Mun, H. S. Kim, S. W. Hwang, J. W. Roh, D. J. Yang, W. H. Shin, X. S. Li, Y. H. Lee, G. J. Snyder, S. W. Kim, Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics, *Science* 348 (6230) (2015) 109-114. <https://doi.org/10.1126/science.aaa4166>
- [80] X. Wang, Z. Cheng, J. Wang, X. L. Wang, G. Liu, Recent advances in the Heusler based spin-gapless semiconductors, *J. Mater. Chem. C* 4 (2016) 7176–7192. <https://doi.org/10.1039/C6TC01343K>

- [81] T. Graf, C. Felser, S. S. Parkin, Simple rules for the understanding of Heusler compounds." Prog. Solid State Chem. 39 (1) (2011) 1-50.
<https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2011.02.001>
- [82] L. Huang, R. He, S. Chen, H. Zhang, K. Dahal, H. Zhou, H. Wang, Q. Zhang, Z. Ren, A new n-type half-Heusler thermoelectric material NbCoSb, Mater. Res. Bull. 70 (2015) 773–778. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.06.022>
- [83] W.G. Zeier, S. Anand, L. Huang, R. He, H. Zhang, Z. Ren, C. Wolverton, G.J. Snyder, Using the 18-electron rule to understand the nominal 19-electron half-Heusler NbCoSb with Nb vacancies, Chem. Mater. 29 (2017) 1210–1217.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04583>
- [84] H. Zhang, Y. Wang, L. Huang, S. Chen, H. Dahal, D. Wang, Z. Ren, Synthesis and thermoelectric properties of n-type half-Heusler compound VCoSb with valence electron count of 19, J. Alloys Compounds 654 (2016) 321–326.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.09.082>
- [85] S. Jiang, K. Yang, Review of high-throughput computational design of Heusler alloys, J. Alloy. Compd. 867 (2021) 158854. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158854>
- [86] 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 $Ti_{2-y}Hf_yFeNiSb_{2-x}Sn_x$ Compounds, Phys. Status Solidi A 217 (11) (2020) 2000096.
<https://doi.org/10.1002/pssa.202000096>
- [87] R. Hasan, T. Park, S. Kim, H. S. Kim, S. Jo, K. H. Lee, Enhanced Thermoelectric Properties of $Ti_2FeNiSb_2$ Double Half-Heusler Compound by Sn Doping, Adv. Energy Sustainability Res. 3 (4) (2022) 2100206. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100206>
- [88] R. Hasan, Y. Gu, S. Y. Kim, D. W. Chun, K. H. Lee, Enhancing the thermoelectric performance of a $Ti_2FeNiSb_2$ double half-Heusler alloy through excess Ni-induced full-Heusler nanoprecipitates, Inorg. Chem. Front. 10 (19) (2023) 5662-5667.
<https://doi.org/10.1039/D3QI01132A>
- [89] R. Asahi, T. Morikawa, H. Hazama, M. Matsubara, Materials design and development of functional materials for industry, J. Phys. Condens. Matter. 20 (2008) 64227.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/6/064227>
- [90] A. G. Gillen, B. Cantor, Photocalorimetric cooling rate measurements on a Ni-5 wt% Al alloy rapidly solidified by melt spinning, Acta Metall. 33 (10) (1985) 1813-1825.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(85\)90005-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90005-7)

- [91] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T. M. Tritt, Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys, *Appl. Phys. Lett.* 94 (10) (2009) 102111. <https://doi.org/10.1063/1.3097026>
- [92] W. Xie, J. He, H. J. Kang, X. Tang, S. Zhu, M. Laver, S. Wang, J. R. D. Copley, C. M. Brown, Q. Zhang, T. M. Tritt, Identifying the specific nanostructures responsible for the high thermoelectric performance of $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ nanocomposites, *Nano Lett.* 10 (9) (2010) 3283-3289. <https://doi.org/10.1021/nl100804a>
- [93] P. Zhang, Z. Wang, H. Chen, H. Yu, L. Zhu, X. Jian, Effect of cooling rate on microstructural homogeneity and grain size of n-Type Si-Ge thermoelectric alloy by melt spinning, *J. Electron. Mater.* 39 (2010) 2251-2254. <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1314-1>
- [94] Wenjie Xie, A. Weidenkaff, X. Tang, Q. Zhang, J. Poon, T. M. Tritt, Recent advances in nanostructured thermoelectric half-Heusler compounds, *Nanomaterials* 2 (4) (2012) 379-412. <https://doi.org/10.3390/nano2040379>
- [95] D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee, The absence of plasma in “spark plasma sintering”, *J. Appl. Phys.* 104 (3) (2008) 033305. <https://doi.org/10.1063/1.2963701>
- [96] Ray F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy*, Springer, 2005.
- [97] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley & Sons, 1996. <https://doi.org/10.1002/9781118520994>
- [98] R. Van Grieken, A. Markowicz, *Handbook of X-ray Spectrometry*, CRC press, 2001.
- [99] J. Cape, G. W. Lehman, Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity, *J. Appl. Phys.* 34 (7) (1963) 1909-1913. <https://doi.org/10.1063/1.1729711>
- [100] Элхули, А. И. М. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА НА ОСНОВЕ FeVSb: дис..канд.физ-мат.наук:01.03.11/Ховайло Владимир Васильевич. - М.,2022. https://misis.ru/files/21275/Диссертация_Элхули_.pdf
- [101] 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 $\text{M}_2\text{FeNiSb}_2$ ($\text{M}=\text{Ti}, \text{Hf}$) double half Heusler alloys, *Mater. Res. Bull.* 164 (2023) 112246. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112246>

- [102] E. M. M. Ibrahim, G. A. Ahmed, V. Khavrus, N. M. Hadia, S. H. Mohamed, S. Hampel, A. M. Adam, Tailoring the thermoelectric properties of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Te}$ nanostructures via Sm doping, *Intermetallics* 125 (2020) 106923. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106923>
- [103] 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>
- [104] 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_2Se_3 , *Phys. Scr.* 90 (4) (2015) 045802. <https://doi.org/10.1088/0031-8949/90/4/045802>
- [105] 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>
- [106] 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>
- [107] G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid, *Thermoelectrics : Basic Principles and New Materials Developments*, Springer Press, Germany, 2001, pp. 36–42. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04569-5>
- [108] 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>
- [109] 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>
- [110] 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>
- [111] S. Katsuyama, T. Kobayashi, Effect of mechanical milling on thermoelectric properties of half-Heusler $\text{ZrNiSn}_{0.98}\text{Sb}_{0.02}$ intermetallic compound, *Mater. Sci. Eng. B* 166 (1) (2010) 99-103. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.10.021>

- [112] 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>
- [113] 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>
- [114] 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>
- [115] 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>
- [116] C. Uher, 2016 Materials Aspect of Thermoelectricity, CRC press, 2016.
- [117] 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>
- [118] 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>