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

Элхули Абделмонеим Ибрагим Мансуб

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА НА ОСНОВЕ FeVSb

Специальность 1.3.11 – Физика полупроводников

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Москва – 2022

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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

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

Цель и основные задачи работы

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

материалом является безразмерный коэффициент термоэлектрической добротности $zT = \sigma S^2/\kappa T$, где σ электропроводность, S – коэффициент Зеебека, κ - теплопроводность, T - температура. Среди наиболее эффективных термоэлектрических материалов в области средних и высоких температур, выделяют класс соединений, называемых сплавами полу-Гейслера. Термоэлектрические материалы на основе сплавов полу-Гейслера привлекают большой интерес исследователей в течение последних десятилетий благодаря их термической стабильности, высоким значениям прочностных характеристик и перспективам в области термоэлектрической генерации энергии. Сплавы полу-Гейслера представляют собой тройные интерметаллические соединения со стехиометрией 1:1:1 с общей формулой XYZ, где X может быть переходным, щелочным или редкоземельным металлом, Y может быть переходным или щелочным металлом, а Z – представителем основной группы элементов. Полу-Гейслеровы сплавы являются перспективными материалами для преобразования энергии в области средних и высоких температур, что близко к температурному диапазону большинства промышленных источников отработанного тепла. Такие сплавы, как *M*NiSn, *M*CoSb (*M* = Ti, Zr, Hf) и *R*FeSb (*R* = V, Nb, Ta) приобретают все большую популярность в качестве высокотемпературных термоэлектрических материалов как *n*-, так и *p*-типа проводимости благодаря своим выдающимся свойствам [7,8]. В последние годы было обнаружено, что сплавы полу-Гейслера на основе FeVSb, содержащие широко распространенные в земной коре элементы, демонстрируют отличные термоэлектрические свойства среди других сплавов полу-Гейслера [9,10]. Однако сплавам FeVSb уделялось меньше внимания из-за их высокой теплопроводности [11,12]. Перспективный термоэлектрический материал должен обладать хорошими электрофизическими свойствами и низкой теплопроводностью, что приводит к увеличению значений термоэлектрической добротности *zT*. Поэтому в центре внимания данной диссертации является изучение сплавов полу-Гейслера на основе FeVSb, а именно снижение их теплопроводности при сохранении хороших электрофизических свойств.

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

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

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

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

– провести измерения коэффициента Холла и на основе полученных данных определить холловскую подвижность и концентрацию носителей заряда;

– исследовать влияние легирования гафнием на термоэлектрическую добротность сплавов полу-Гейслера на основе FeVSb;

– исследовать влияние двойного замещения атомов Hf и Ti на позиции V на термоэлектрическую добротность сплавов полу-Гейслера $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{1-x}Ti_xSb$ (x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6);

– получить мелкозернистые нанокомпозиты сплавов полу-Гейслера номинального состава $FeV_{0,64-x}Nb_xHf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ (x = 0; 0,15; 0,25; 0,40) посредством механического помола и высокоэнергетического механического помола (ВМП) с последующим горячим прессованием.

Научная новизна

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

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

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

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

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

Практическая значимость

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

Термоэлектрическое преобразование энергии имеет широкий спектр применений в различных областях, таких как производство электроэнергии, охлаждение, кондиционирование воздуха, биомедицинские устройства и т.д. Помимо способности термоэлектрических материалов действовать в качестве твердотельных холодильников для различных применений охлаждения или тепловых насосов, в которых не используются какие-либо движущиеся части или вредные для окружающей среды жидкости, они широко используются в таких областях, как производство энергии для космических аппаратов, благодаря их высокой надежности. Практически все космические зонды, отправленные за

пределы Марса, использовали тот или иной тип радиоизотопного термоэлектрического генератора, который использует тепло, выделяемое при радиоактивном распаде, для выработки электроэнергии. Некоторые из этих зондов работают уже более двадцати лет. Например, термоэлектрические генераторы широко использовались NASA для производства электроэнергии в ходе космических исследований, таких как полеты "Аполлона" на Луну и "Викинга" на Марс. Говоря об устройствах для термоэлектрического охлаждения, то они широко использовались в охлаждении компьютеров, инфракрасных детекторов и лазерных диодов [13].

Положения, выносимые на защиту

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

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

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

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

Достоверность результатов работы

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

Образцы были синтезированы и получены в лаборатории «Перспективные энергоэффективные материалы» НИТУ «МИСиС». Образцы также были подготовлены совместно с научно-исследовательским центром керамических материалов «МИСиС». Воспроизводимость экспериментальных данных подтверждается серией измерений, проведенных в научно-образовательном центре энергоэффективности НИТУ «МИСиС» совместно с научно-образовательным центром композиционных материалов НИТУ «МИСиС». Достоверность полученных результатов и их интерпретация была подтверждена участием автора в конференциях, а также публикациями в международных научных журналах.

Личный вклад автора

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

Апробация работы

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

- International Conference “Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection Against CBRN Threats” (12-20.09.2019, Созополь, Болгария);

- 17-я Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения» (13-16.09.2021, г. Санкт-Петербург);

- 6th Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (25-29.04.2022, г. Владивосток).

Публикации

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

Структура и объем диссертации

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

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обсуждается актуальность темы диссертации, определяются основные цели и задачи диссертационного исследования, показывается его научная новизна и практическая значимость, а также его достоверность и личный вклад автора.

В первой главе диссертации представлен обзор аналитической литературы с кратким теоретическим обоснованием, связанным с термоэлектрическими материалами и сплавами полу-Гейслера в частности.

Во второй главе рассматриваются особенности технологических и экспериментальных исследований, а также экспериментальные методы изучения свойств образцов. Слитки с номинальным составом $FeV_{1-x-y-z}Hf_xTi_yNb_zSb$ были синтезированы из чистых элементов Fe, V, Hf, Ti, Nb и Sb методом дуговой плавки с последующей индукционной плавкой в атмосфере аргона. Слитки подвергались отжигу при температуре 923 К в течение 48 ч в вакуумированной кварцевой трубке с последующей закалкой в холодную воду. Затем полученные слитки измельчали в порошок в агатовой ступе и подвергали измельчению в шаровой мельнице в атмосфере аргона. Вся обработка, включая взвешивание порошков и закрытие барабанов, проводилась в атмосфере аргона, чтобы избежать загрязнения и окисления образцов. Полученные порошки загружали в графитовые матрицы диаметром 12,7 мм и консолидировались с использованием метода искрового плазменного спекания при 1023 К при одноосном давлении 65 МПа в течение 15 минут в атмосфере вакуума. Полученные образцы в форме диска были запаяны в вакуумированной кварцевой трубке и подвергнуты отжигу при 923 К в течение 3 дней для уменьшения содержания примесных фаз. Для измерения температуропроводности использовались образцы в форме диска диаметром 12,7 мм и толщиной ~ 1,5 мм. Затем диски разрезали на бруски размером около 10 мм × 2,5 мм × 1,5 мм для измерения электротранспортных свойств. Схематически метод синтеза объемных поликристаллических образцов сплавов полу-Гейслера представлен на рисунке 1.

В третьей главе представлены результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств сплавов полу-Гейслера на основе $FeV_{1-x}Hf_xSb$ (x = 0; 0,1; 0,2; 0,3).

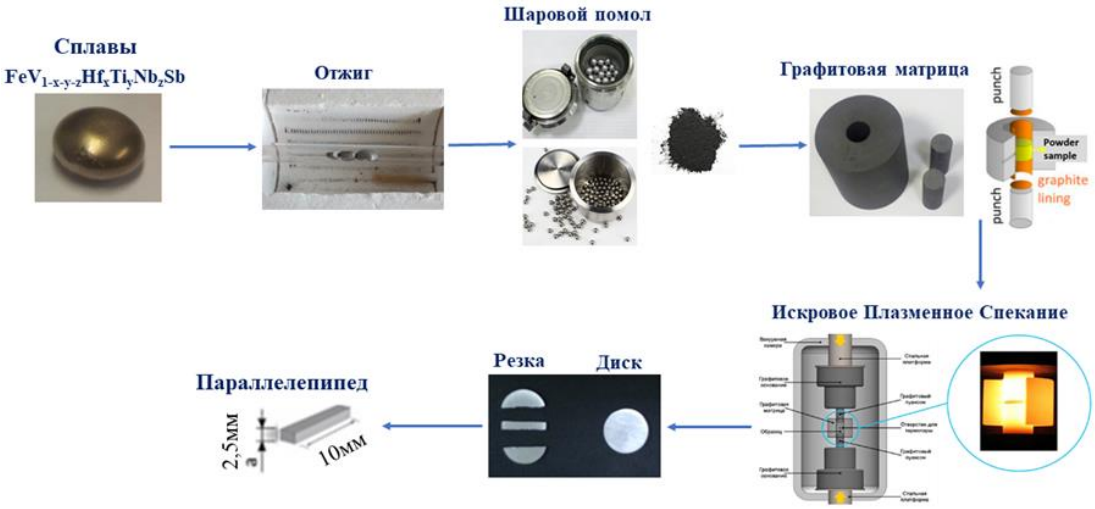


Рисунок 1 – Схематическое изображение метода получения объемных поликристаллических образцов номинального состава $FeV_{1-x-y-z}Hf_xTi_yNb_zSb$

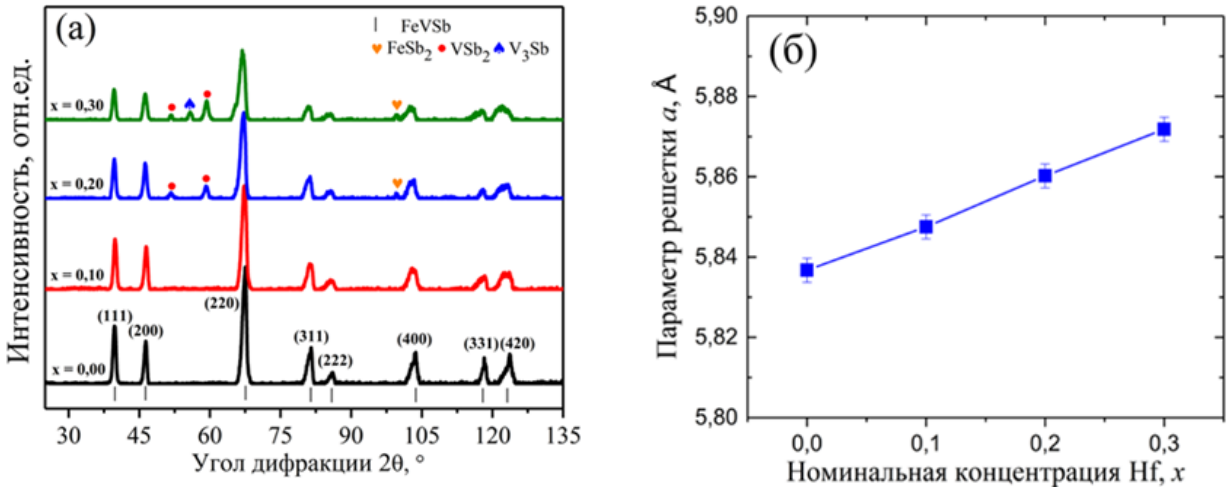


Рисунок 2 –Дифрактограммы (а) и концентрационная зависимость параметра решетки *a* (б) сплавов полу-Гейслера $FeV_{1-x}Hf_xSb$ (x = 0; 0,1; 0,2; 0,3)

Исследования кристаллической структуры сплавов FeVSb, легированных Hf, проводились методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы поликристаллических объемных образцов представлены на рисунке 2(а). Все исследуемые образцы содержали фазу полу-Гейслера в качестве основной. Однако незначительное количество вторичных фаз наблюдалось для образцов с $x \geq 0,2$. Для x = 0,2 были обнаружены вторичные фазы $FeSb_2$ и VSb_2, в то время как для x = 0,3 наблюдалась другая примесная фаза - V_3Sb. Более того, было обнаружено, что параметр решетки a увеличивается с увеличением количества легирующего элемента Hf, который обладает большим атомным радиусом (r_{Hf} = 0,175 нм), чем V (r_V = 0,153

нм), что хорошо согласуется с законом Вегарда [14]. Концентрационная зависимость параметра решетки *a* представлена на рисунке 2(б).

Термоэлектрические свойства изучались в диапазоне температур от 300 до 600 К. На рисунке 3(а) показана температурная зависимость электропроводности σ сплавов полу-Гейслера $FeV_{1-x}Hf_xSb$. Электропроводность всех образцов уменьшается с повышением температуры, демонстрируя металлический тип проводимости. При комнатной температуре значения электропроводности снижаются с увеличением содержания Hf для $x \leq 0{,}2$. Подобное уменьшение можно объяснить различием в числе валентных электронов у легирующего элемента Hf и элемента матрицы [15]. Значение электропроводности для нелегированного FeVSb составляет около $(7{,}5 \pm 0{,}4) \cdot 10^2$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ вблизи комнатной температуры, что сопоставимо литературными данными [16].

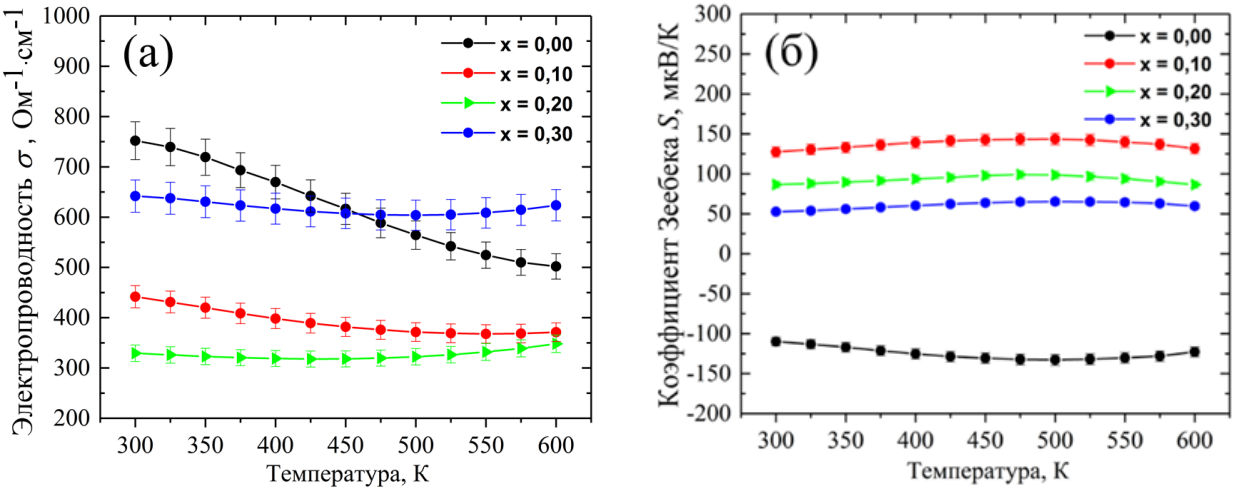


Рисунок 3 – Температурные зависимости электропроводности (а) и коэффициента Зеебека (б) сплавов полу-Гейслера $FeV_{1-x}Hf_xSb$

На рисунке 3(б) представлена температурная зависимость коэффициента Зеебека *S* сплавов полу-Гейслера $FeV_{1-x}Hf_xSb$. Коэффициент Зеебека нелегированного FeVSb имеет отрицательные значения, демонстрируя проводимость *n*-типа, и подтверждает, что основными носителями заряда являются электроны. Абсолютное значение коэффициента Зеебека $|S|$ сплава FeVSb составляет (110,0 ± 5,5) мкВ/К вблизи комнатной температуры, достигает максимального значения (133,1 ± 6,6) мкВ/К при 500 К, а затем немного уменьшается с повышением температуры из-за перехода в область собственной проводимости. Стоит отметить, что значение $|S|$ в данной работе выше, чем у Янга и др. (-70 мкВ/К при комнатной температуре и - 80 мкВ/К при 500 К) [10] и сопоставимо с тем, о котором сообщили Джодин и

др. (-110 мкВ/К при комнатной температуре) [17]. С другой стороны, значения коэффициента Зеебека *S* для сплавов полу-Гейслера $FeV_{1-x}Hf_xSb$ становятся положительными при дальнейшем увеличении содержания Hf, что объясняется тем фактом, что в Hf на внешнем электронном уровне находится на один электрон меньше, чем в V, соответственно, количество дырок увеличивается с увеличением содержания Hf [18]. При температуре 500 К значение достигло (144,2 ± 7,2) мкВ/К, что является максимальным наблюдаемым значением коэффициента Зеебека среди всех исследованных в данной работе образцов.

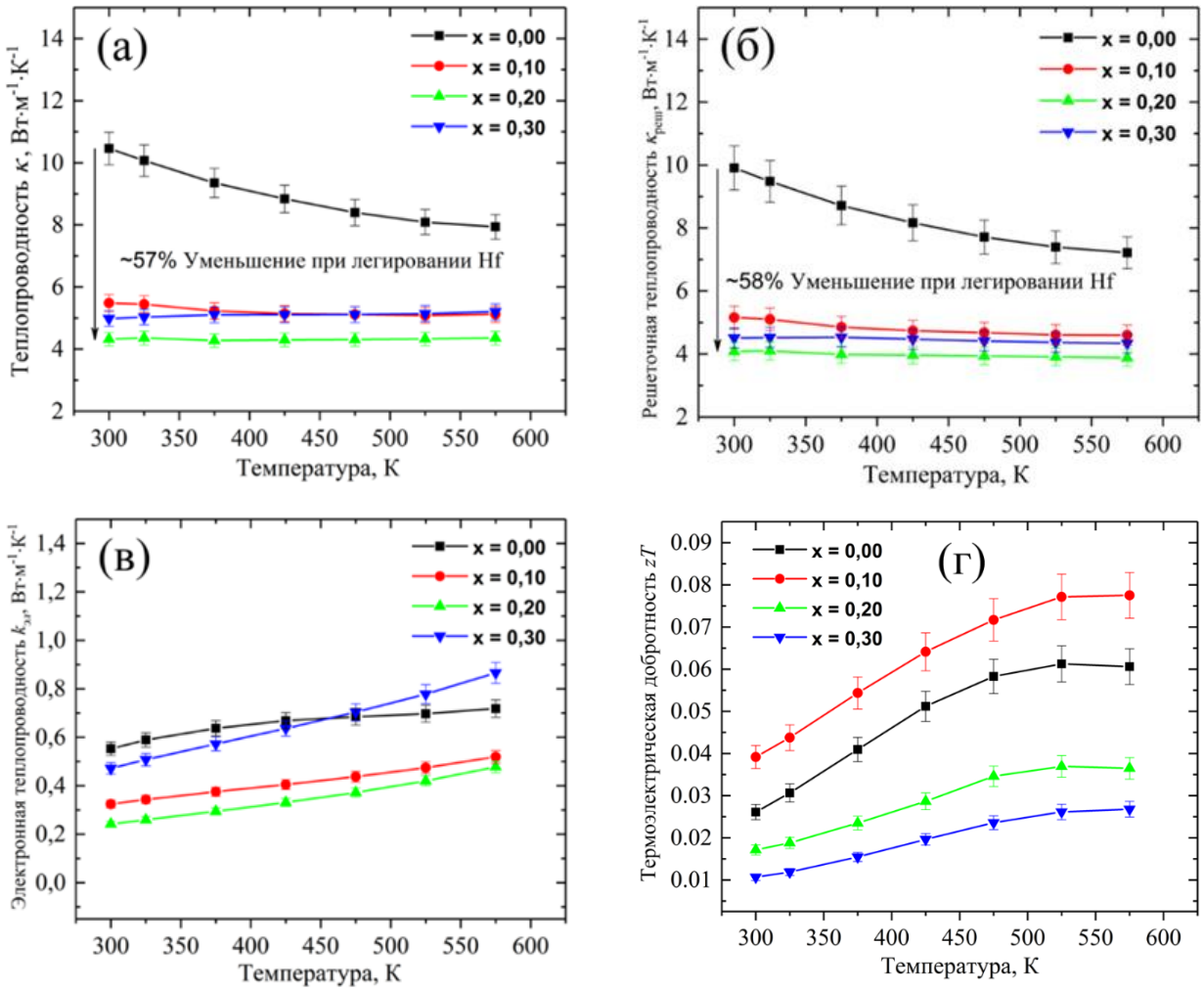


Рисунок 4 – Температурные зависимости общей теплопроводности *κ* (а), решеточной составляющей теплопроводности $\kappa_{реш}$ (б), электронной составляющей теплопроводности $\kappa_{эл}$ (в) и термоэлектрической добротности *zT* (г) для сплавов $FeV_{1-x}Hf_xSb$ (*x* = 0; 0,1; 0,2; 0,3)

Величина теплопроводности *κ* вблизи комнатной температуры была снижена на ~57 %, с (10,5 ± 0,5) Вт/(м·К) для образца с *x* = 0,0 до (4,3 ± 0,2) Вт/(м·К) для образца с *x* = 0,2, что

представлено на рисунке 4(а). Уменьшение теплопроводности, в основном, обусловлено уменьшением решеточной составляющей теплопроводности $\kappa_{реш}$, которое преобладает в системе $FeV_{1-x}Hf_xSb$, по сравнению с электронной составляющей теплопроводности $\kappa_{эл}$, что представлено на рисунках 4(б) и 4(в). Среди всех исследованных образцов наименьшим значением $\kappa_{реш}$ вблизи комнатной температуры, $\kappa_{реш}$ = (4,1 ± 0,3) Вт/(м·К), обладает образец номинального состава $FeV_{0,8}Hf_{0,2}Sb$. Это значение на ~58 % меньше по сравнению с $\kappa_{реш}$ в нелегированном FeVSb. Такое снижение теплопроводности решетки при легировании вызвано дополнительным рассеянием фононов на точечных дефектах.

Температурная зависимость термоэлектрической добротности zT сплавов $FeV_{1-x}Hf_xSb$ показана на рисунке 4(г). Примечательно, что значения zT всех образцов значительно возрастают с повышением температуры. Значения термоэлектрической добротности увеличиваются с ростом концентрации Hf до x = 0,1. В то же время значение zT для $x \geq 0,2$ уменьшилось из-за уменьшения фактора мощности $PF = \sigma S^2$, несмотря на снижение теплопроводности. zT этой серии образцов не превышает 0,1, что может быть следствием короткого времени помола (1 час), которое недостаточно для формирования субмикрозернистого состояния. Максимальное значение термоэлектрической добротности составило $zT \sim (0,08 \pm 0,01)$ при 600 К для x = 0,1, что выше, чем упоминаемое в литературе (zT = 0,03 при 573 К для $FeV_{1-x}Ti_xSb$ с x = 0,1) [18].

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств сплавов полу-Гейслера номинального состава $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{1-x}Ti_xSb$ (x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0.6).

Исследования кристаллической структуры сплавов $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{1-x}Ti_xSb$ проводились методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенограммы образцов, подвергнутых прессованию и термообработке, представлены на рисунке 5(а). Все дифракционные пики могут быть отнесены к фазе полу-Гейслера FeVSb в качестве основной, соответствующей кристаллической структуре типа MgAgAs (пространственная группа $F\bar{4}3m$). Было обнаружено, что период решетки увеличивается при увеличении концентрации легирующего элемента Ti для всех образцов при $x > 0$, что согласуется с законом Вегарда [14], поскольку fnjvysq радиус Ti (r_{Ti} = 0,160 нм) больше, чем у V. Концентрационная зависимость периода решетки представлена на рисунке 5(б).

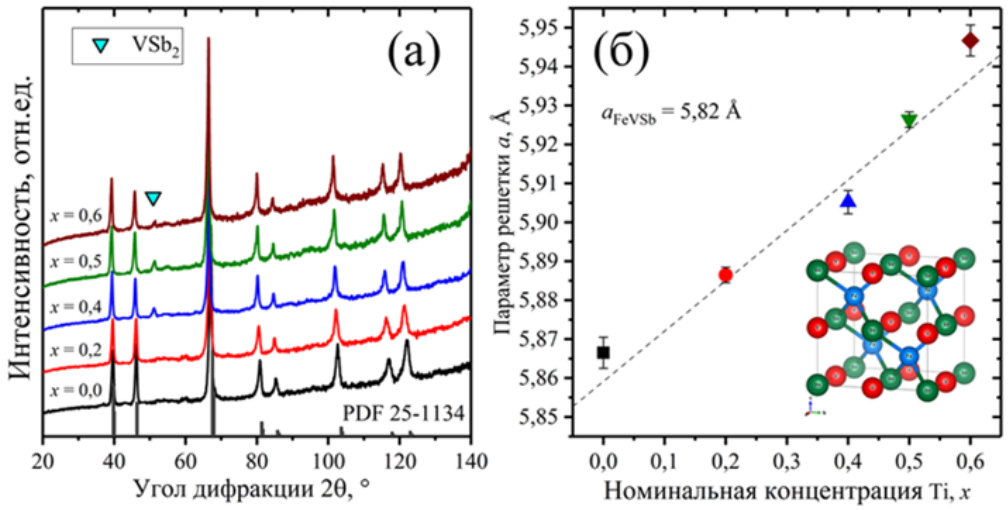


Рисунок 5 - Дифрактограммы (а) и концентрационная зависимость параметра решетки *a* (б) сплавов полу-Гейслера $Fe(V_{0.8}Hf_{0.2})_{1-x}Ti_xSb$ (x = 0,0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6)

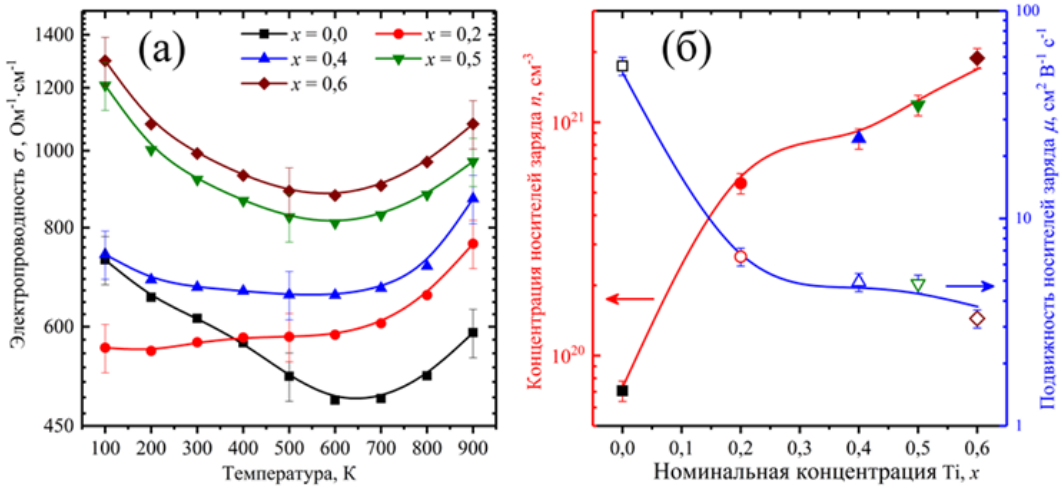


Рисунок 6 –Температурная зависимость электропроводности (а) и зависимость концентрации носителей заряда и их подвижности от химического состава (б) для образцов $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{1-x}Ti_xSb$ (x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6);

Термоэлектрические свойства $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{1-x}Ti_xSb$ (x = 0; 0,2; 0.4; 0.5; 0.6) были исследованы в температурном интервале от 100 до 900 К, что представлено на рисунках 7 и 8. Электропроводность всех образцов (кроме x = 0,2) значительно уменьшается с повышением температуры, демонстрируя металлический тип проводимости до ~ 600 К, что представлено на рисунке 6(а). Затем σ возрастает при высоких температурах, что связано с переходом полупроводникового материала в область собственной проводимости и влиянием неосновных носителей заряда на транспортные свойства. В целом, электропроводность была увеличена на 60 - 80% за счет легирования Ti во всем температурном диапазоне. При 900 К нелегированный

образец номинального состава $FeV_{0,8}Hf_{0,2}Sb$ демонстрирует более низкую электропроводность $(5,9 \pm 0,4) \cdot 10^2$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, в то время как образец с $x = 0,6$ демонстрирует значение электропроводности $(10,8 \pm 0,8) \cdot 10^2$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$. Такие изменения электропроводности объясняются увеличением концентрации носителей заряда при добавлении Ti на позиции V. Зависимость концентрации основных носителей заряда и их подвижности от химического состава представлена на рисунке 6(б).

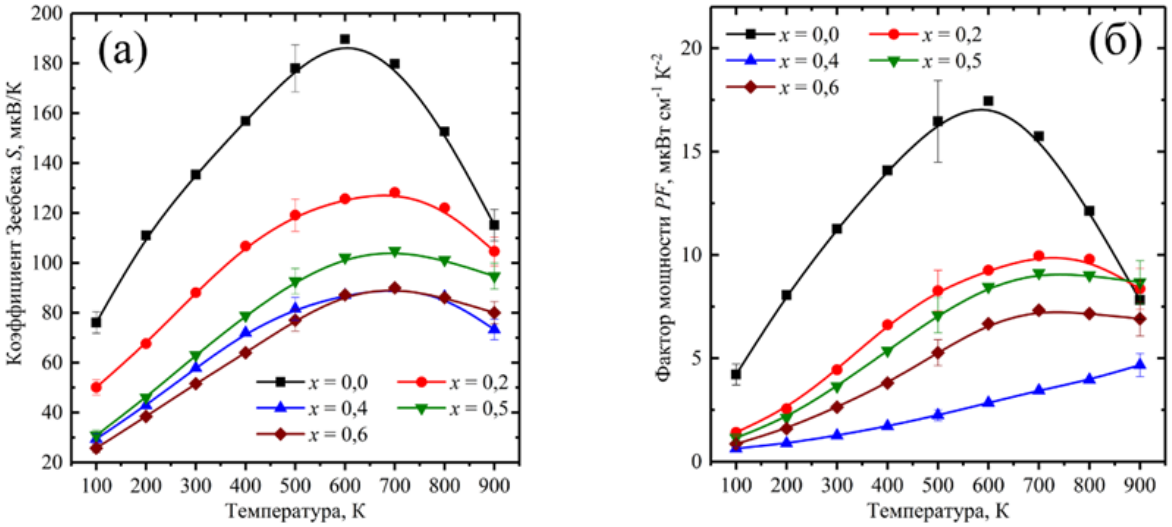


Рисунок 7 – Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а) и фактора мощности (б) для образцов $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{1-x}Ti_xSb$ (x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6)

Как показано на рисунке 7(а), значения коэффициента Зеебека соотносятся со значениями электропроводности, то есть нелегированный образец обладает самыми низкими значениями электропроводности и самыми высокими значениями коэффициента Зеебека, в то время как образец с $x = 0,6$ демонстрирует самые высокие значения электропроводности и самые низкие значения коэффициента Зеебека. Максимальные значения коэффициента Зеебека среди легированных образцов был получен для соединения номинального состава $FeV_{0,8}Hf_{0,2}Sb$ и составил (189,5 ± 9,5) мкВ/К при $T \sim 610$ К, что выше, чем в ранее упомянутых литературных источниках для системы $FeV_{1-x}Ti_xSb$, легированной Ti [19].

На рисунке 7(б) представлена температурная зависимость фактора мощности исследуемых образцов. Из-за значительного снижения коэффициента Зеебека при легировании, фактор мощности легированных образцов также уменьшается во всем исследуемом интервале температур. Максимальные значения фактора мощности среди

легированных образцов наблюдаются для образца номинального состава $FeV_{0,8}Hf_{0,2}Sb$ и составляет (17,5 ± 2,1) мкВт/(см·К^2) при температуре 600 К.

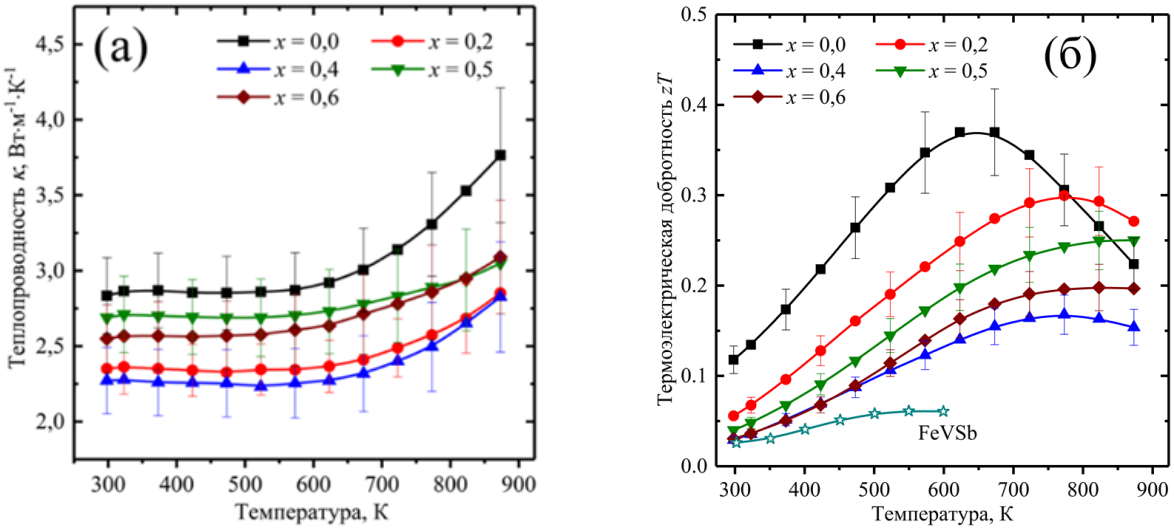


Рисунок 8 – Температурная зависимость общей теплопроводности κ (а) и термоэлектрической добротности zT (б) для образцов $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{1-x}Ti_xSb$ (x = 0; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6). Экспериментальные данные для FeVSb из главы 3 диссертационной работы даны для сравнения.

Общая теплопроводность была уменьшена на ~20 %, с (2,8 ± 0,3) Вт/(м·К) для нелегированного образца до (2,3 ± 0,2) Вт/(м·К) для образца с x = 0,4 при комнатной температуре, что представлено на рисунке 8(а). Минимальные значения общей теплопроводности составили (2,3 ± 0,2) Вт/(м·К) для образца номинального состава $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{0,6}Ti_{0,4}Sb$ при комнатной температуре. Подобное уменьшение общей теплопроводности для образцов, легированных Hf и Ti, подтверждает влияние точечных дефектов на рассеяние фононов. Увеличение степени рассеяния фононов связано с отличием масс и размеров атомов матрицы и легирующих элементов (M_V = 50,94 г/моль, M_{Hf} = 178,49 г/моль и M_{Ti} = 47,88 г/моль; r_V = 0,153 нм, r_{Hf} = 0,175 нм и r_{Ti} = 0,160 нм). Данный механизм рассеяния фононов является преобладающим в данной системе, что было широко освещено в литературе [16,20–22].

Температурные зависимости термоэлектрической добротности zT образцов номинального состава $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{1-x}Ti_xSb$ представлены на рисунке 8(б). Максимальное значение zT составило (0,35 ± 0,04) при T ~600 К для нелегированного титаном образца $FeV_{0,8}Hf_{0,2}Sb$. Отметим, что это значение в разы превышает zT образца того же номинального

состава (см. рис. 4г), при изготовлении которого использовалось относительно короткое (1 час) время помола в планетарной мельнице. Сравнение экспериментальных данных для этих образцов позволяет предположить, что увеличение времени помола позволяет получить образцы с субмикрокристаллической структурой, которые имеют большую плотность ($\rho \approx 93\%$ в образце $FeV_{1-x}Hf_xSb$ с $x = 0{,}2$, см. Главу 3, и $\rho \approx 95\%$ в образце $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{1-x}Ti_xSb$ с $x = 0$, см. эту Главу). Как следствие, эти образцы существенно отличаются по значениям электро- и теплопроводности, что и приводит к значительному различию в величине zT.

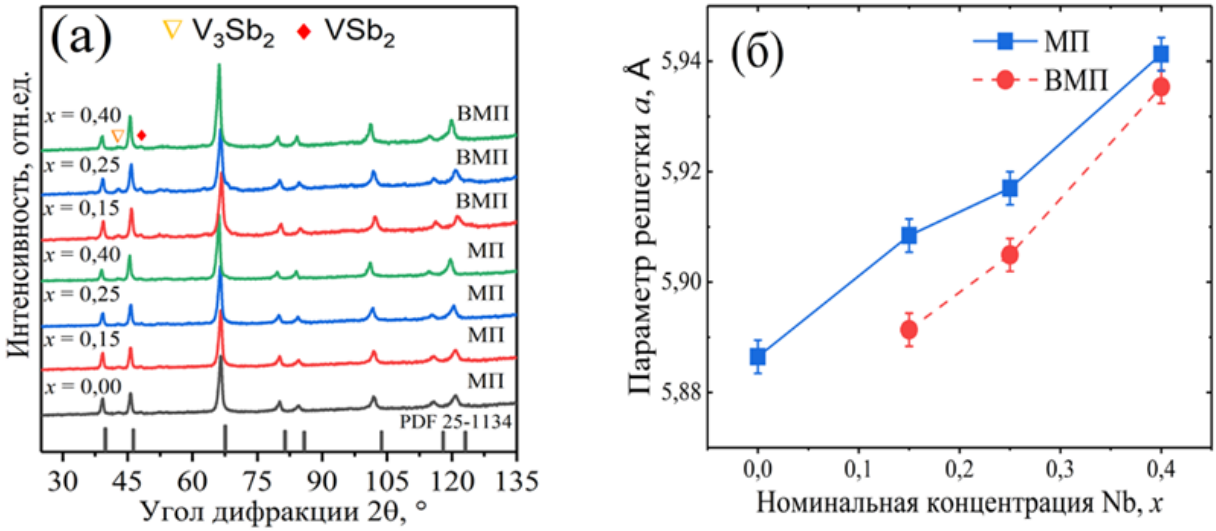


Рисунок 9 –Дифрактограммы (а) и концентрационная зависимость параметра решетки a (б) сплавов полу-Гейслера $FeV_{0,64-x}Nb_xHf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ ($x = 0$; 0,15; 0,25; 0,40)

В пятой главе представлены результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств сплавов полу-Гейслера $FeV_{0,64}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$, легированных Nb, и синтезированных двумя режимами: механическим помолом (МП) и высокоэнергетическим механическим помолом (ВМП).

Исследования кристаллической структуры сплавов полу-Гейслера FeVSb, легированных Hf-Ti-Nb, были проведены методом рентгеноструктурного анализа. Также был определен параметр решетки. На рисунке 9(а) представлены рентгенограммы объемных поликристаллических образцов $FeV_{0,64-x}Nb_xHf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ ($x = 0$; 0,15; 0,25; 0,40). Из рисунка 9(а) видно, что основной пик смещается в сторону меньших углов. Этот сдвиг обусловлен соответствующим изменением параметра решетки, которое связано с тем, что атомный радиус Nb ($r_{Nb} = 0{,}164$ нм) немного больше, чем у V ($r_V = 0{,}153$ нм). Показано, что параметр решетки

увеличивается с увеличением концентрации Nb, что представлено на рисунке 9(б) и соответствует закону Вегарда [14].

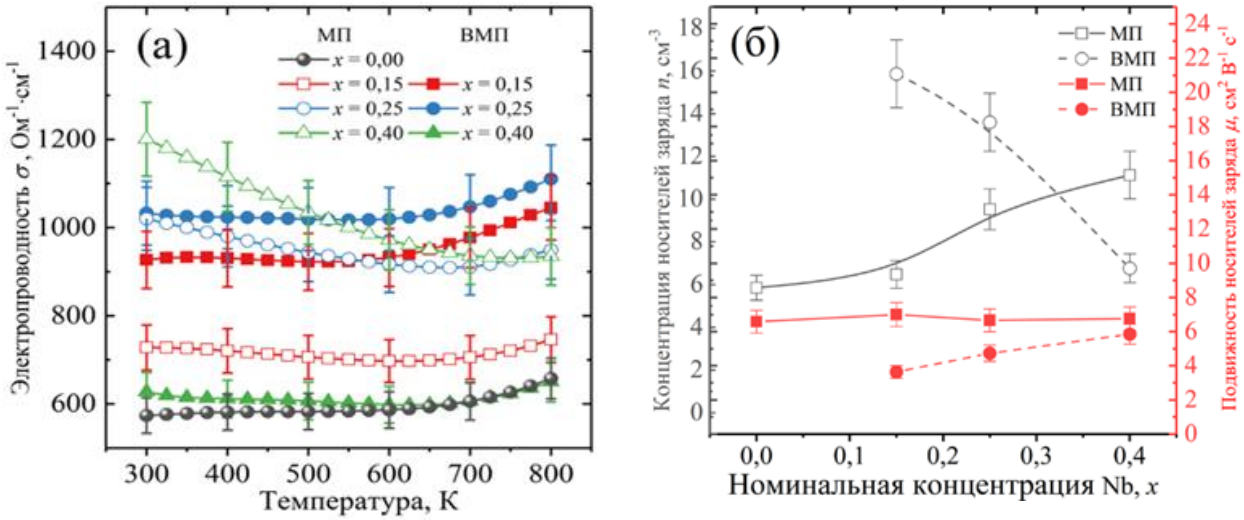


Рисунок 10 - Температурная зависимость электропроводности (а) и зависимость концентрации носителей заряда и их подвижности от химического состава (б) для образцов $FeV_{0,64-x}Nb_xHf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$

Термоэлектрические свойства сплавов полу-Гейслера номинального состава $FeV_{0,64-x}Nb_xHf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ (x = 0; 0,15; 0,25; 0,40) представлены на рисунках 10 и 11. Предполагается, что различия в свойствах образцов, полученных в режимах МП и ВМП, сильно зависели от метода подготовки образцов. Измерения электропроводности показали, что σ уменьшается, достигая минимального значения, с повышением температуры, демонстрируя металлический тип проводимости, что представлено на рисунке 10(а). Значения электропроводности возрастают при высоких температурах из-за перехода в область собственной проводимости. Можно утверждать, что легирование Nb улучшило электропроводность соответствующих образцов во всем диапазоне температур. Это улучшение в основном связано с заметным увеличением концентрации носителей заряда в результате легирования Nb, что представлено на рисунке 10(б). Вблизи комнатной температуры нелегированный образец $FeV_{0,64}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$, полученный с помощью МП, показал наименьшее значение σ, которое составило $(5,7 \pm 0,4) \cdot 10^2$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$, в то время как значение σ в образце x = 0,4 (МП) демонстрирует наибольшее значение электропроводности, которое составило $\sigma = (12,0 \pm 0,8) \cdot 10^2$ Ом$^{-1}$·см$^{-1}$.

На рисунке 11(а) представлены температурные зависимости коэффициента Зеебека *S*. Очевидно, что исследуемые образцы демонстрируют положительные значения Зеебека, соответствующие проводимости *p*-типа в материале. Максимальное значение коэффициента Зеебека было получено для x = 0,4 (ВМП). Значение было зарегистрировано при T~800 К и составило (147,0 ± 7,4) мкВ/К, что больше, чем ранее полученное значение для системы $FeV_{1-x}Ti_xSb$ [19]. Абсолютные значения *S* при T~800 К увеличиваются с увеличением содержания Nb для образцов, полученных в режиме механического помола (МП), и уменьшаются для образцов, полученных в режиме высокоэнергетического механического помола ВМП ($x \leq 0,25$) из-за наличия примесных фаз [9].

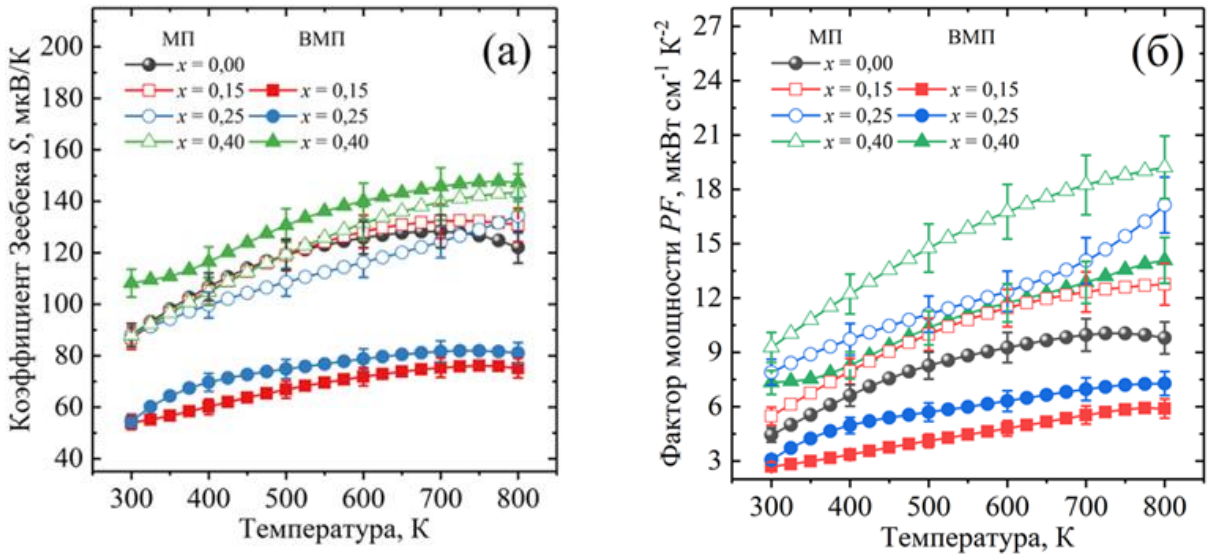


Рисунок 11 - Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а) и фактора мощности (б) для образцов $FeV_{0,64-x}Nb_xHf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ (x = 0; 0,15; 0,25; 0,40)

На рисунке 11(б) представлена температурная зависимость фактора мощности полученных образцов. Значения фактора мощности увеличиваются с ростом температуры, что является следствием значительного увеличения коэффициента Зеебека в дополнение к увеличению значений электропроводности. В результате максимальное значение фактора мощности получено для образца x = 0,4 (МП) и составило (19,5 ± 1,7) мкВт/(см·К^2) при 800 К. По сравнению со значением фактора мощности нелегированного Nb образца номинального состава $FeV_{0,64}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$, которое составило (9,8 ± 0,9) мкВт/(см·К^2) при 800 К, значение фактора мощности для $FeV_{0,24}Nb_{0,4}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ (МП) увеличивается на ~50 %.

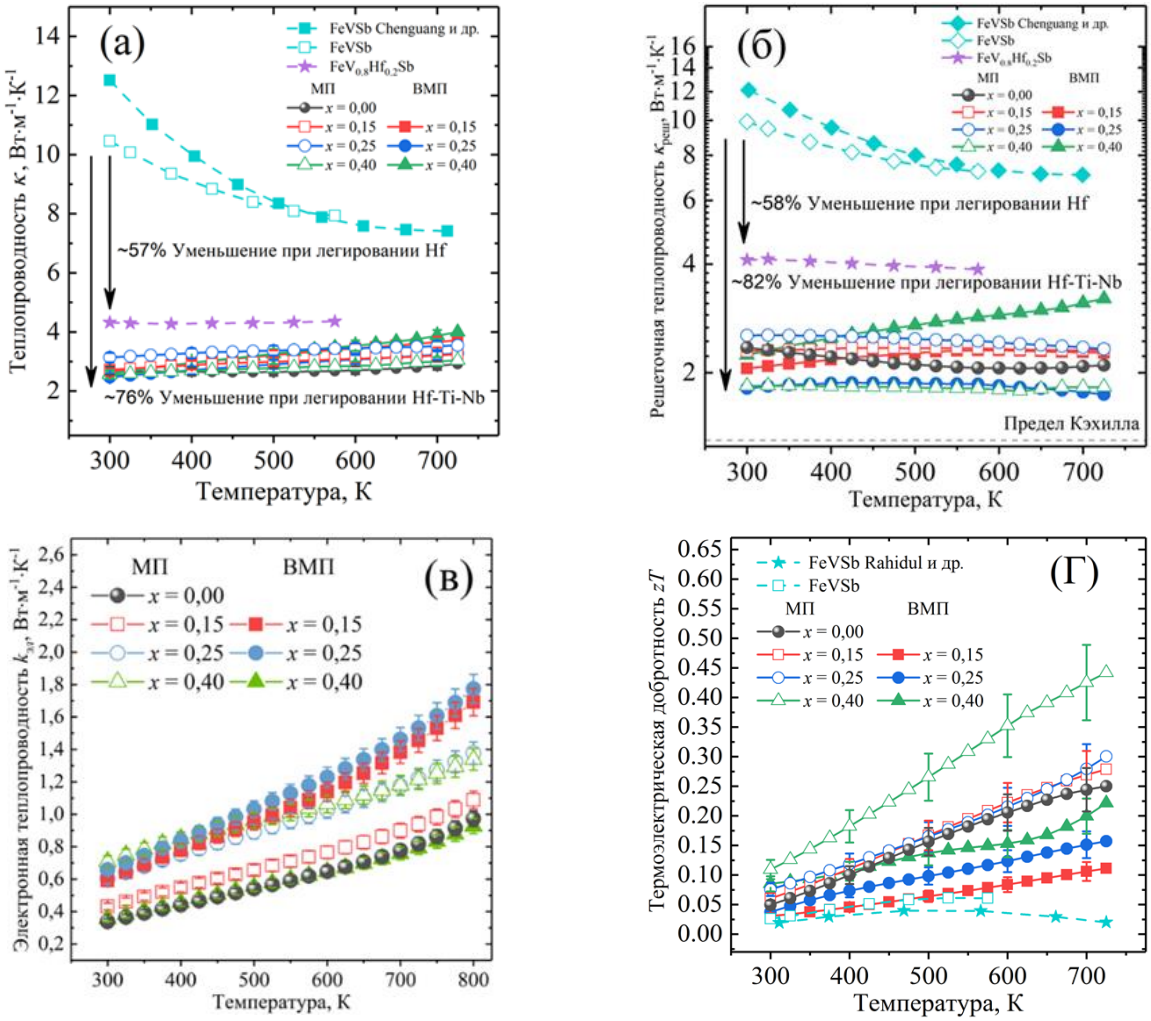


Рисунок 12 – Температурные зависимости общей теплопроводности κ (а), решеточной $\kappa_{реш}$ (б) и электронной $\kappa_{эл}$ (в) составляющих теплопроводности и термоэлектрической добротности zT (г) образцов $FeV_{0,64-x}Nb_xHf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$. Экспериментальные данные для FeVSb и $FeV_{0,8}Hf_{0,2}Sb$ из главы 3 диссертационного исследования, а также данные из работ [19] и [20] приведены для сравнения

Значения теплопроводности уменьшаются на ~14 %, с (2,8 ± 0,1) Вт/(м·К) для образца $FeV_{0,64}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ до (2,4 ± 0,1) Вт/(м·К) для образца с содержанием Nb x = 0,25 (ВМП) при комнатной температуре, что представлено на рисунке 12(а). Уменьшение теплопроводности κ, в основном, является результатом уменьшения ее решеточной составляющей $\kappa_{реш}$, которое преобладает в исследуемой системе. Температурные зависимости решеточной и электронной составляющих теплопроводности представлены на рисунках 12(б) и 12(в), соответственно. Среди всех образцов наименьшим значением $\kappa_{реш}$, которое составляет (1,8 ± 0,1) Вт/(м·К) при комнатной температуре, обладает образец номинального состава $FeV_{0,39}Nb_{0,25}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$,

полученный методом ВМП. Это значение $\kappa_{реш}$ на ~82 % меньше по сравнению с теплопроводностью FeVSb и на ~23 % по сравнению с теплопроводностью $FeV_{0,64}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$. Подобное снижение вызвано различием масс и локальными деформациями решетки, возникшими в результате разницы в атомном радиусе V и Nb (M_V = 50,94 г/моль и M_{Nb} = 92,91 г/моль; r_V = 0,153 нм и r_{Nb} = 0,164 нм) и демонстрирует, что подобное различие может служить эффективным методом увеличения степени рассеяния фононов [22]. Более того, измельчение частиц методом шарового помола также приводит к увеличению степени рассеяния фононов [23].

Температурная зависимость термоэлектрической добротности zT образцов номинального состава $FeV_{0,64-x}Nb_xHf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ представлена на рисунке 12(г). Видно, что значения zT всех образцов значительно увеличиваются с повышением температуры. Максимальное значение $zT \sim (0,44 \pm 0,07)$ было получено при 725 К для образца с x = 0,4 (МП). По сравнению с $zT \sim (0,25 \pm 0,04)$ при 725 К для соединения $FeV_{0,64}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ значение zT для соединения номинального состава $FeV_{0,24}Nb_{0,4}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$, полученного методом механического помола, улучшено на ~43 %. Это улучшение объясняется соответствующим увеличением фактора мощности, а также снижением теплопроводности материала.

ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

5. Дальнейшее снижение решеточной теплопроводности FeVSb на ~80 % при комнатной температуре было достигнуто за счет увеличения рассеяния фононов на точечных дефектах, которое в основном связано с более существенными различием массы, вызванными двойным легированием Hf-Ti на позиции V. Минимальное значение решеточной теплопроводности $\kappa_{реш}$ составило (1,3 ± 0,2) Вт/(м·К) было получено для соединения $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{0,4}Ti_{0,6}Sb$ при 873 К. Электропроводность была увеличена на 60 – 80 % за счет легирования Ti в системе $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{1-x}Ti_xSb$ во всем диапазоне температур. Максимальное значение термоэлектрической добротности $zT \sim (0,27 \pm 0,03)$ при 873 К было достигнуто для образца номинального состава $Fe(V_{0,8}Hf_{0,2})_{0,8}Ti_{0,2}Sb$.

6. Тройное легирование Hf-Ti-Nb на позиции V в системе $FeV_{0,64-x}Nb_xHf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ продемонстрировало большой вклад в снижение решеточной теплопроводности из-за дальнейшего увеличения различия масс и возникновения искажений кристаллической структуры. Сплав $FeV_{0,39}Nb_{0,25}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$ показал самую низкую решеточную теплопроводность со значением (1,8 ± 0,1) Вт/(м·К) при комнатной температуре, что на ~ 82 % ниже по сравнению с FeVSb. Кроме того, электропроводность была улучшена за счет легирования Nb, что привело к заметному увеличению фактора мощности материала. В результате максимальное значение фактора мощности составило (19,5 ± 1,7) мкВт/(см·К^2) при 800 К и максимальное значение термоэлектрической добротности $zT \sim (0,44 \pm 0,07)$ было

получено при 725 К для соединения номинального состава $FeV_{0,24}Nb_{0,4}Hf_{0,16}Ti_{0,2}Sb$. Это улучшение объясняется соответствующим увеличением фактора мощности, наряду со значительным снижением теплопроводности материала.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

[1] B.L. Blaney, Industrial waste heat recovery and the potential for emissions reduction, US Environmental Protection Agency, Industrial Environmental Research Laboratory, 1984.

[2] I. Johnson, W.T. Choate, A. Davidson, Waste heat recovery. Technology and opportunities in US industry, BCS, Inc., Laurel, MD (United States), 2008.

[3] V. V Viswanathan, R.W. Davies, J.D. Holbery, Opportunity analysis for recovering energy from industrial waste heat and emissions, Pacific Northwest National Lab.(PNNL), Richland, WA (United States), 2006.

[4] C. Forman, I.K. Muritala, R. Pardemann, B. Meyer, Estimating the global waste heat potential, Renew. Sustain. Energy Rev. 57 (2016) 1568–1579.

[5] G.J. Snyder, E.S. Toberer, Structure change, layer sliding, and metallization in high-pressure MoS_2, Nat. Mater. 7 (2008) 105–114.

[6] A.F. Ioffe, Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling (London, 1957).

[7] S. Chen, Z. Ren, Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications, Mater. Today. 16 (2013) 387–395.

[8] W. Xie, A. Weidenkaff, X. Tang, Q. Zhang, J. Poon, T.M. Tritt, Recent advances in nanostructured thermoelectric half-Heusler compounds, Nanomaterials 2 (2012) 379–412.

[9] M. Zou, J.-F. Li, T. Kita, Thermoelectric properties of fine-grained FeVSb half-Heusler alloys tuned to p-type by substituting vanadium with titanium, J. Solid State Chem. 198 (2013) 125–130.

[10] D.P. Young, P. Khalifah, R.J. Cava, A.P. Ramirez, Thermoelectric properties of pure and doped FeMSb (M= V, Nb), J. Appl. Phys. 87 (2000) 317–321.

[11] C. Fu, H. Xie, Y. Liu, T.J. Zhu, J. Xie, X.B. Zhao, Thermoelectric properties of FeVSb half-Heusler compounds by levitation melting and spark plasma sintering, Intermetallics 32 (2013) 39–43.

[12] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, L. Chen, X. Zhao, T. Zhu, Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials, Nat. Commun. 6 (2015) 8144.

[13] L.E. Bell, Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric

systems, Science 321 (2008) 1457–1461.

[14] A.R. Denton, N.W. Ashcroft, Vegard's law, Phys. Rev. A 43 (1991) 3161.

[15] R. Stern, B. Dongre, G.K.H. Madsen, Extrinsic doping of the half-Heusler compounds, Nanotechnology 27 (2016) 334002.

[16] C. Fu, H. Xie, T.J. Zhu, J. Xie, X.B. Zhao, Enhanced phonon scattering by mass and strain field fluctuations in Nb substituted FeVSb half-Heusler thermoelectric materials, J. Appl. Phys. 112 (2012) 124915.

[17] L. Jodin, J. Tobola, P. Pecheur, H. Scherrer, S. Kaprzyk, Effect of substitutions and defects in half-Heusler FeVSb studied by electron transport measurements and KKR-CPA electronic structure calculations, Phys. Rev. B 70 (2004) 184207.

[18] R. Hasan, S.-C. Ur, Synthesis of tin-doped FeVSb half-Heusler system by mechanical alloying and evaluation of thermoelectric performance, Trans. Electr. Electron. Mater. 19 (2018) 106–111.

[19] R. Hasan, S.-C. Ur, Thermoelectric and transport properties of $FeV_{1-x}Ti_xSb$ half-Heusler system synthesized by controlled mechanical alloying process, Electron. Mater. Lett. 14 (2018) 725–732.

[20] C. Fu, T. Zhu, Y. Pei, H. Xie, H. Wang, G.J. Snyder, Y. Liu, Y. Liu, X. Zhao, High band degeneracy contributes to high thermoelectric performance in p-type half-Heusler compounds, Adv. Energy Mater. 4 (2014) 1400600.

[21] J. Yang, G.P. Meisner, L. Chen, Strain field fluctuation effects on lattice thermal conductivity of ZrNiSn-based thermoelectric compounds, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 1140–1142.

[22] 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.

[23] G. Joshi, X. Yan, H. Wang, W. Liu, G. Chen, Z. Ren, Enhancement in thermoelectric figure-of-merit of an N-type half-Heusler compound by the nanocomposite approach, Adv. Energy Mater. 1 (2011) 643–647.

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

1. **A. El-Khouly**, A. Novitskii, A.M. Adam, A. Sedegov, A. Kalugina, D. Pankratova, D. Karpenkov, V. Khovaylo, Transport and thermoelectric properties of Hf-doped FeVSb half-Heusler alloys, J. Alloys Compd. 820 (2020) 153413. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153413.

2. **A. El-Khouly**, A. Novitskii, I. 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.

3. **A. El-Khouly**, A.M. Adam, A. Novitskii, E.M.M. Ibrahim, I. Serhiienko, A. Nafady, M.K. Kutzhanov, D. Karpenkov, A. Voronin, V. Khovaylo, Effects of spark plasma sintering on enhancing the thermoelectric performance of Hf–Ti doped VFeSb half-Heusler alloys, J. Phys. Chem. Solids 150 (2021) 109848. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109848.

4. **A. El-Khouly**, A.M. Adam, E.M.M. Ibrahim, A. Nafady, D. Karpenkov, A. Novitskii, A. Voronin, V. Khovaylo, E.M. Elsehly, Mechanical and thermoelectric properties of FeVSb-based half-Heusler alloys, J. Alloys Compd. 886 (2021) 161308. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161308.

5. **A. El-Khouly**, A.M. Adam, Y. Altowairqi, I. Serhiienko, E. Chernyshova, A. Ivanova, V.L. Kurichenko, A. Sedegov, D. Karpenkov, A. Novitskii, A. Voronin, V. Khovaylo, Transport and thermoelectric properties of Nb-doped $FeV_{0.64}Hf_{0.16}Ti_{0.2}Sb$ half-Heusler alloys synthesized by two ball milling regimes, J. Alloys Compd. 890 (2022) 161838. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161838.