

Ti_{1-x}(Hf_{0.919}Zr_{0.081})_xNiSn 的制备及热电性能*

刘海强 唐新峰† 王 宋 晨 张清杰

(武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

(2005 年 7 月 22 日收到, 2005 年 10 月 27 日收到修改稿)

采用固相反应法合成了单相的 Ti_{1-x}(Hf_{0.919}Zr_{0.081})_xNiSn ($x = 0.00-0.15$), 并用放电等离子烧结方法制备出密实块体材料. 研究了 Hf 和 Zr 同时在 Ti 位上的等电子合金化对 Ti 基半 Heusler 化合物热电性能的影响规律. 结果表明: 少量的 Hf 和微量的 Zr 在 Ti 位上的等电子合金化, 显著地降低了体系的热导率 κ , 同时显著地提高了体系的 Seebeck 系数 α . 组成为 Ti_{0.85}(Hf_{0.919}Zr_{0.081})_{0.15}NiSn 的试样室温热导率为 $3.72 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 在 700 K 时 ZT 值达到最大为 0.56. 与三元 TiNiSn 相比, 在相同温度下 ZT 值的提高率为 190%—310%.

关键词: 半 Heusler, 固相反应, 热电性能

PACC: 7215, 6590, 6166

1. 引 言

半 Heusler 化合物的通式为 ANiSn ($A = \text{Ti, Zr, Hf}$) 具有立方 MgAgAs 晶体结构, 其晶体结构如图 1 所示, 空间群为 $F43m$. 该化合物由于具有较大的 Seebeck 系数、适中的电导率, 作为一种新型高性能中温热电材料近年来引起了研究者的极大关注^[1-7]. 但较大的热导率制约了其热电性能的进一步提高, 为了降低热导率, 人们进行了许多探索和研究, 主要是在三元合金中固溶其他元素形成多元合金固溶体, 依靠固溶产生的晶格畸变增加晶体结构的无序度和固溶原子引起的质量波动来增加对声子的散射, 从而降低热导率. 研究较多且效果较好的是在 A 位或 Ni 位上用同族元素单原子取代形成合金. Hohl 等^[5]报道了 $A_{0.5}A_{0.5}^1\text{NiSn}$ ($A, A^1 = \text{Ti, Zr, Hf}$) 化合物室温热导率为 $3.6-4.9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 其中 Ti_{0.5}Hf_{0.5}NiSn 化合物的热导率最低, 文献^[5]认为热导率的降低应该归因于 Ti (原子量为 48)、Zr (原子量为 91) 和 Hf (原子量为 179) 不同的原子量以及固溶体的形成, 并认为相互取代元素的半径大小和质量相差越大, 取代后结合力的改变就越大, 附加的质量波动声子散射就越强. Shen 等^[8,9]对掺 Sb 的

Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn_{1-x}Sb_x 化合物进行了 Pd 在 Ni 位上的等电子合金化, 组成为 Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.8}Pd_{0.2}Sn_{0.99}Sb_{0.01} 化合物的室温热导率为 $4.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 并在 800 K 时 ZT 值达到最大为 0.7. Kim 等^[10]研究了少量的 Zr, Hf 和 Pt 以及 Si 分别在 TiNiSn 的 3 个晶格位置上的取代, 表明最有效降低体系热导率的元素是 Hf, 组成为 Ti_{0.8}Hf_{0.2}NiSn_{0.99}Sb_{0.01} 化合物的室温热导率为 $3.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 组成为 Ti_{0.95}Hf_{0.05}NiSn_{0.99}Sb_{0.01} 化合物在 770 K 时 ZT 值达到最大为 0.78. 目前在 A 位上用同族元素双原子取代的研究刚刚开始, 并取得了一些成果. Shutoh 和 Sakurada^[11,12]研究了 Ti 在 Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn 化合物中的 Zr, Hf 位上的取代, Ti 的取代显著地降低了材料的热导率, 组成为 (Zr_{0.5}Hf_{0.5})Ti_{0.5}NiSn 化合物的室温热导率为 $3.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, 同时大幅度提高了化合物的 Seebeck 系数 (最大达到 $350 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$), 组成为 (Zr_{0.5}Hf_{0.5})Ti_{0.5}NiSn_{0.998}Sb_{0.002} 的试样在 700 K 时 ZT 值达到最大为 1.5, 这是当前报道最好的.

然而, 迄今为止在 ANiSn 的 A 位上用摩尔级差较大的 Ti, Hf, Zr 同位固溶对材料声子传输特性 (热性能)、载流子传输特性 (电性能) 等影响规律的研究尚未见报道. 因此, 本文探索了少量的 Hf 和微量的 Zr 同时在 TiNiSn 化合物 Ti 位上的等电子合金化对

* 国家自然科学基金重大国际合作项目 (批准号: 50310353) 资助的课题.

† E-mail: tangxf@mail.whut.edu.cn

体系热电性能的影响规律.

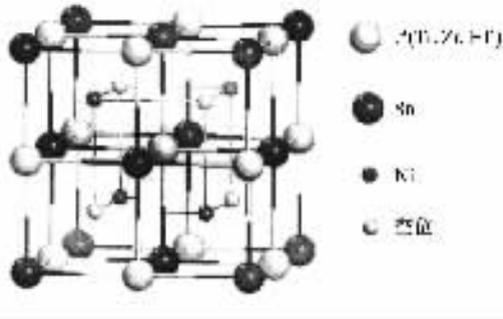


图1 TiNiSn 基半 Heusler 化合物的晶体结构示意图

2. 实 验

起始原料使用高纯度 Ti (99.99%), Ni (99.99%), Sn (99.99%), Hf (95.7% + 4.3% Zr) 粉末,按化学计量比 $Ti_{1-x}(Hf_{0.919}Zr_{0.081})_xNiSn$ ($x = 0.00-0.15$) 称重,均匀混合后压制成块体.在 Ar 气氛中进行固相反应,在温度为 1173 K 时,保温 1 d 左右得到了单相化合物.将反应产物磨成粉末,用放电等离子烧结 (SPS) 方法制备致密块体材料,烧结温度为 1123 K,烧结时间为 25 min,压力为 40 MPa,得到烧结体的相对密度均大于 96%.

试样的相组成用粉末 X 射线衍射 (CuK α) 方法确定. 烧结样品热导率 κ 根据下式计算求得:

$$\kappa = C_p \lambda d. \quad (1)$$

这里,比定压热容 C_p 和热扩散系数 λ 采用激光微扰法测试得到,试样的密度 d 由阿基米德法测得. 电导率 σ 和 Seebeck 系数 α 是在真空理工的 ZEM-1 型热电测试仪上同时测量得到的,测试温度在 300—825 K.

3. 结果及讨论

3.1. $Ti_{1-x}(Hf_{0.919}Zr_{0.081})_xNiSn$ 化合物的结构

固相反应合成的 $Ti_{1-x}(Hf_{0.919}Zr_{0.081})_xNiSn$ 化合物和 SPS 后的物相均符合立方 MgAgAs 晶体结构. 图 2 为固相反应合成的 $Ti_{0.85}(Hf_{0.919}Zr_{0.081})_{0.15}NiSn$ 化合物粉末及其 SPS 后的 X 射线衍射谱. 从图 2 可以看出,固相反应制备的试样含有少量的杂相,SPS 后为单相. 随取代量 x 的增加,衍射峰有宽化的趋势和向 d 值增大方向偏移的现象,表明 $(Hf_{0.919}Zr_{0.081})$

的固溶增加了晶体结构的缺陷.

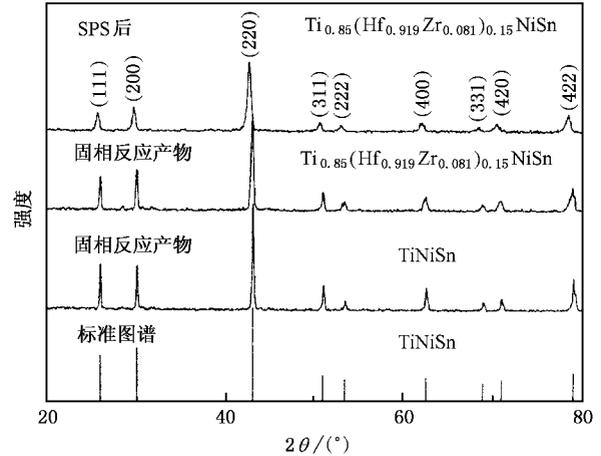


图2 $Ti_{0.85}(Hf_{0.919}Zr_{0.081})_{0.15}NiSn$ 化合物及 SPS 前后的 X 射线衍射谱

3.2. $Ti_{1-x}(Hf_{0.919}Zr_{0.081})_xNiSn$ 化合物的电性能

图 3 所示为 $(Hf_{0.919}Zr_{0.081})$ 取代量 x 和温度 T 对 $Ti_{1-x}(Hf_{0.919}Zr_{0.081})_xNiSn$ 化合物 Seebeck 系数 α 的影响. 从图 3 可以看出,在测试温度范围内,所有试样的 Seebeck 系数均为负值,因此可以判断 $Ti_{1-x}(Hf_{0.919}Zr_{0.081})_xNiSn$ 化合物为 n 型传导. 所有试样的 Seebeck 系数 α 的绝对值均随温度的升高呈现出先增大后减小的趋势,大约在 600 K 时达到最大值. 少量的 $(Hf_{0.919}Zr_{0.081})$ 取代 Ti 显著地提高了体系的 Seebeck 系数,但随取代量 x 的进一步提高, Seebeck 系数变化不明显.

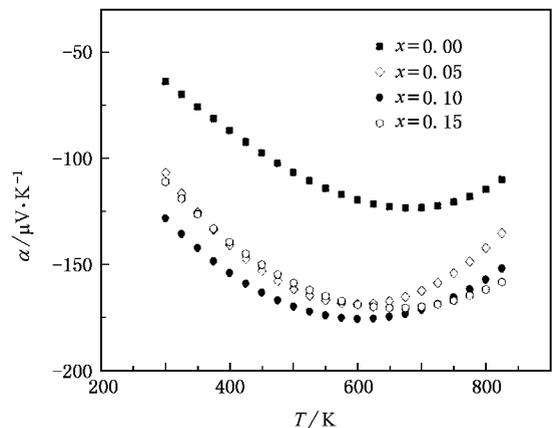


图3 取代量 x 和温度 T 对 $Ti_{1-x}(Hf_{0.919}Zr_{0.081})_xNiSn$ 化合物 Seebeck 系数 α 的影响

图 4 所示为 $(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})$ 取代量 x 和温度 T 对 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物电导率 σ 的影响. 从图 4 可以看出, $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物的电导率均随温度的升高而增大, 但随取代量 x 的变化不明显. 这主要是由于 Ti, Zr, Hf 是等电子元素, 并有相近的电负性 (Ti, Zr, Hf 的电负性分别为 1.3, 1.2 和 1.2) 因此形成固溶体之后电传输特性不会有非常大的改变.

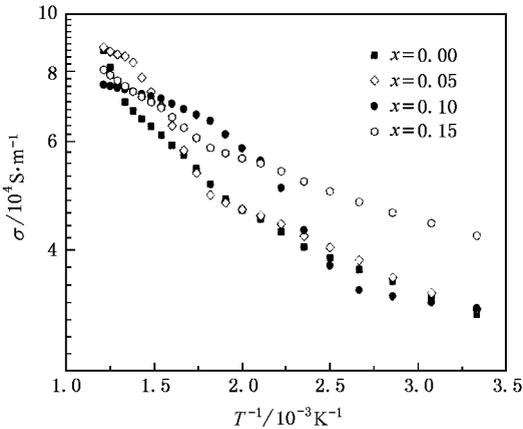


图 4 取代量 x 和温度 T 对 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物电导率 σ 的影响

3.3. $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物的热性能

材料的热导率 κ 一般由晶格热导率 κ_L 和载流子热导率 κ_C 组成, 即

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_C, \quad (2)$$

式中 κ_C 根据 Wiedemann-Franz 法则计算,

$$\kappa_C = L\sigma T. \quad (3)$$

这里, L 是 Lorenz 常数, σ 为电导率, T 为温度. 根据实际测得的热导率和电导率, 就可以计算出 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物的 κ_L 和 κ_C .

图 5 所示为 $(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})$ 取代量 x 和温度 T 对 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物热导率 κ 的影响. 从图 5 可以看出, TiNiSn 化合物的热导率随温度的升高而不断增大. 而在 Ti 位用 $(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})$ 取代后, 使 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物的热导率随温度的升高出现了先减小后增加的趋势, 且随取代量 x 的增加热导率显著降低. 组成为 $\text{Ti}_{0.85}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_{0.15}\text{NiSn}$ 化合物的热导率在 675 K

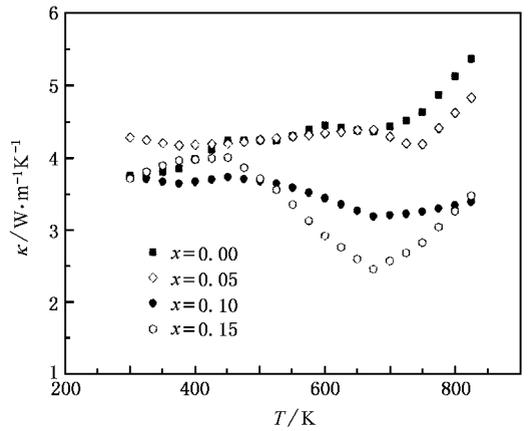


图 5 取代量 x 和温度 T 对 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物的热导率 κ 的影响

时达到最小为 $2.47 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 主要原因可能是少量的 Hf 和微量的 Zr 的取代导致晶体结构无序度的增加, 增强了质量波动声子散射和点缺陷声子散射.

图 6 所示为 $(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})$ 取代量 x 和温度 T 对 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物晶格热导率 κ_L 和载流子热导率 κ_C 的影响. 从图 6 可以看出, $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物的载流子热导率随温度的升高而增大, 但几乎不随取代量 x 而改变. 其晶格热导率则随温度的升高而呈现出先减小后增大的趋势, 并随取代量 x 的增加显著降低. $\text{Ti}_{0.85}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_{0.15}\text{NiSn}$ 化合物当温度 $T = 675 \text{ K}$ 时达到最小, 为 $1.39 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 因此可以得

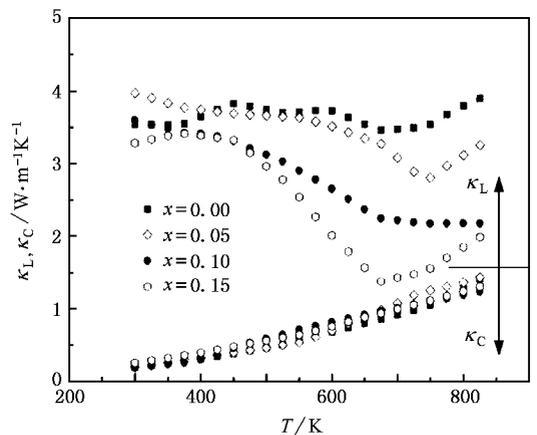


图 6 取代量 x 和温度 T 对 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物晶格热导率 κ_L 和载流子热导率 κ_C 的影响

出, $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物的热导率随取代量 x 的增加而显著降低主要是由晶格热导率降低所引起的.

3.4. $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物的无量纲热电优值 ZT

图 7 所示为 $(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})$ 取代量 x 和温度 T 对 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物热电优值 ZT 的影响. 从图 7 可以看出, $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物的 ZT 值随温度的升高呈现出先增大后减小的趋势, 并且随取代量 x 的增加而增大. 组成为 $\text{Ti}_{0.85}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_{0.15}\text{NiSn}$ 化合物试样的 ZT 值在 700 K 时达到最大为 0.56.

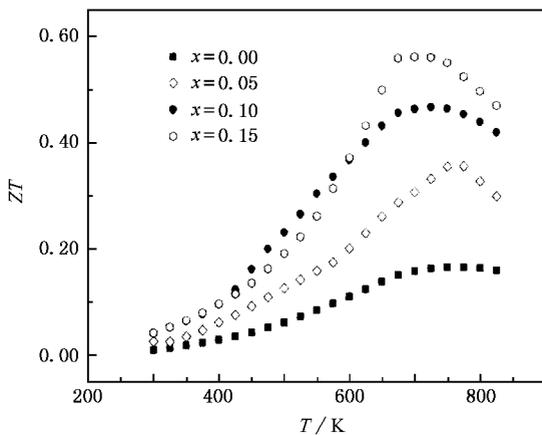


图 7 取代量 x 和温度 T 对 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物热电优值 ZT 的影响

图 8 所示为在相同温度下当 $(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})$ 取代量 x 为 0.15 时, 三元 TiNiSn 热电优值 ZT 的提高率 $(\Delta ZT/ZT_{\text{TiNiSn}})$. 从图 8 可以看出, 取代量 x 为 0.15 时, 使三元 TiNiSn 的 ZT 值在相同温度下提高了 190%—310%. 因此, 在 Ti 位的少量 Hf 和微量 Zr 的等电子合金化, 对提高化合物的热电性能非常有效.

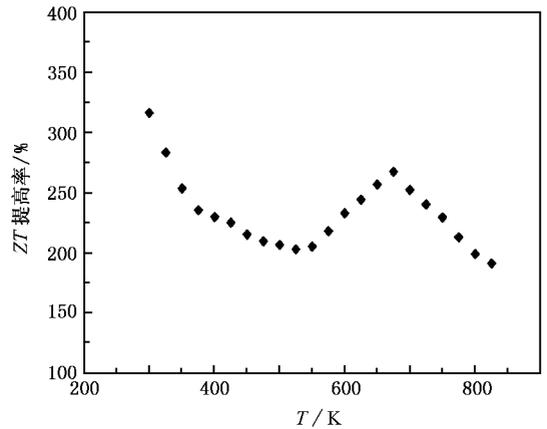


图 8 相同温度下当 $(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})$ 取代量 x 为 0.15 时, 三元 TiNiSn 热电优值 ZT 的提高率

4. 结 论

1) 本文在实验上采用固相反应法合成了单相的 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物.

2) $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物的传导类型为 n 型 $(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})$ 在 TiNiSn 的 Ti 位的等电子合金化, 显著提高了 TiNiSn 基半 Heusler 化合物的 Seebeck 系数, 但电导率变化不明显.

3) $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 化合物热导率和晶格热导率均随 $(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})$ 取代量的增加而显著降低.

4) 在 Ti 位的少量 Hf 和微量 Zr 的等电子合金化使 TiNiSn 化合物的热电性能指数大幅度提高, 在相同的温度下提高率为 190%—310%.

通过在 Ti 位上用级差较大的 $(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})$ 双原子等电子合金化后虽然使 TiNiSn 热电性能指数有了大幅度提高, 但其 ZT 的绝对值还不十分高. 因此, 下一步将开展改变 A 位上 Ti, Zr, Hf 摩尔比的研究, 同时探索 $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ 中 Sn 位用 Sb 掺杂对热电性能的影响规律, 以期进一步优化和提高 TiNiSn 基半 Heusler 化合物的热电性能.

[1] Jeitschko W 1970 *Mettl. Trans.* **1** 3159
 [2] Aliev F G, Kozyrkov V V, Moshchalkov V V 1990 *Z. Phys. B: Condens. Matter* **80** 353
 [3] Ogut S, Rabe K M 1995 *Phys. Rev. B* **51** 10443
 [4] Cook B A, Harrings J L, Tan Z S 1996 *Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectronics* (Piscataway: IEEE) p 122

[5] Hohl H, Ramirez A P, Goldmann C *et al* 1999 *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 1697
 [6] Uher C, Yang J, Hu S *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8615
 [7] Bhattacharya S, Pope A L, Littleton R T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 2476
 [8] Shen Q, Chen L, Goto T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 4165
 [9] Shen Q, Zhang L, Chen L 2001 *J. Matter. Sci. Lett.* **20** 2197

[10] Kim S W , Imura Y K , Mishima Y 2004 *Sci. Tech. Adv. Mater.* **5** 485

[11] Shutoh N , Sakurada S 2005 *J. Alloys Compn.* **389** 204

[12] Sakurada S , Shutoh N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 082105

Preparation and thermoelectric properties of

$\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}^*$

Liu Hai-Qiang Tang Xin-Feng[†] Wang Kun Song Chen Zhang Qing-Jie

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing , Wuhan University of Technology , Wuhan 430070 , China)

(Received 22 July 2005 ; revised manuscript received 27 October 2005)

Abstract

Single-phase $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$ ($x = 0.00—0.15$) compounds were synthesized by solid-state reaction and high-density polycrystalline bulk material was prepared by spark plasma sintering (SPS). The effect of Hf and Zr substitution for Ti on the thermoelectric properties of TiNiSn half-Heusler compounds were investigated. It was shown that the substitution of a small amount Hf and trace Zr for Ti resulted in significant reduction of the thermal conductivity and remarkable enhancement of the Seebeck coefficient. As a result, the dimensionless figure of merit ZT of $\text{Ti}_{0.85}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_{0.15}\text{NiSn}$ reached a high maximum value of 0.56 at 700 K and the enhancement of ZT was 190%—310% at the same temperature compared with ternary TiNiSn compounds.

Keywords : half-Heusler , solid-state reaction , thermoelectric properties

PACC : 7215 , 6590 , 6166

* Project supported by the Major International Cooperation Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50310353).

[†] E-mail : tangxf@mail.whut.edu.cn