

# Sc 掺杂 $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$ 半哈斯勒合金 的制备与热电性能\*

刘榕涛 王晨阳 黄嘉勉 罗鹏飞 刘欣  
叶松 董子睿† 张继业 骆军

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

(2023 年 1 月 7 日收到; 2023 年 2 月 3 日收到修改稿)

采用高能球磨法制备了  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  ( $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) 和  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) 样品, 并系统地研究了 Sc 掺杂对  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  样品的物相、微结构以及电热输运性能的影响. 实验结果表明, Sc 掺杂能够有效降低载流子浓度, 提高塞贝克系数, 改善材料的电输运性能. 此外, 由于 Sc 掺杂能够提高原子间的结合能, 从而有效减少了 NiSb 杂相.  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  的晶格热导率随 Sc 掺杂而上升, 这可归因于化学键的增强以及电声散射作用的减弱. 但是载流子浓度的急剧下降导致样品的电子热导率显著下降, 从而  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  样品的总热导率明显降低. 最终,  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  样品获得最佳的热电性能, 其功率因子在 973 K 达到  $17.7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ , 无量纲热电优值  $ZT$  在 973 K 达到 0.42, 相比未掺杂的单相  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  样品提升了 180%.

**关键词:**  $\text{TiNiSb}$ , 半哈斯勒合金, 空位, 热电性能

**PACS:** 72.20.Pa, 61.72.Ji, 65.40.-b

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230035

## 1 引言

可再生能源技术开发是实现人类社会可持续发展的必由之路. 热电材料能够实现热与电之间的直接相互转换, 既可以用于废热回收利用, 也能够用于固态制冷, 因此受到了广泛的关注<sup>[1]</sup>. 热电器件的工作效率可以用无量纲热电优值  $ZT$  来衡量,  $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ , 其中  $S$  为塞贝克系数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度,  $\kappa$  为总热导率<sup>[2]</sup>. 性能优异的热电材料必须同时具备高的功率因子 ( $S^2\sigma$ ) 和低的总热导率, 然而影响热电性能各个参数之间存在很强的相互耦合关系, 因此难以通过调控单一变量来实现热电性能的显著提高. 常见的热电性能调控策略有固溶合金化<sup>[3-5]</sup>、能带工程<sup>[6-8]</sup> 和声子工程<sup>[9-11]</sup> 等.

半哈斯勒 (half-Heusler, HH) 合金因具备优良的热电性能、热稳定性及高温机械性能而备受关注<sup>[12]</sup>. HH 合金通常由两种过渡金属元素及一种主族元素组成, 化学通式为  $XYZ$ . HH 合金的电学性能与价电子数密切相关, 其中符合“18 价电子规则”的 HH 合金呈现半导体特性<sup>[13]</sup>, 被热电材料领域广泛研究, 如  $M^I\text{NiSn}$ <sup>[14-16]</sup>,  $M^I\text{CoSb}$ <sup>[17-19]</sup> ( $M^I = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ) 以及  $M^{II}\text{FeSb}$ <sup>[20-22]</sup> ( $M^{II} = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) 等. 最近 Xia 等<sup>[23]</sup> 研究发现, 通过在价电子数为 19 的  $\text{NbCoSb}$  中引入 Nb 空位能够获得热电性能优异的纯相, 其中  $\text{Nb}_{0.83}\text{CoSb}$  的  $ZT$  值在 1123 K 达到 0.9, 引领了空位 HH 热电材料的研究. 随后, 与  $\text{NbCoSb}$  类似的  $\text{VCoSb}$  和  $\text{TaCoSb}$  合金也受到了热电学者的关注<sup>[24-26]</sup>.

名义成分为  $\text{TiNiSb}$  的 HH 合金同样具有 19 个

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51902194, 52272226) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zirui@shu.edu.cn

价电子, 然而按照化学计量比 1:1:1 合成的 TiNiSb 存在明显的第二相<sup>[27]</sup>. Romaka 等<sup>[28]</sup>研究了 Ti-Ni-Sb 的三元相图, 发现成分为  $\text{Ti}_{0.8}\text{NiSb}$  的样品是纯相. Anand 等<sup>[29]</sup>采用悬浮熔炼技术制备了一系列  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  ( $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) 样品, 其中  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  为纯相. Luo 等<sup>[30]</sup>采用电弧熔炼方法制备了一系列  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  ( $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) 样品, 并研究了该系列样品的热电性能, 发现 Ti 空位含量在  $x = 0.15\text{--}0.25$  时为单相, 且随着 Ti 空位含量的增加, 热电性能显著提升. 然而  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  过高的载流子浓度限制了热电性能的进一步提升.

由于 Sb 元素具有较大的饱和蒸气压, 利用电弧熔炼方法制备时极易挥发损耗. 针对该问题, 本文采用高能球磨结合放电等离子烧结工艺制备了  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  和  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  样品, 从而有效地控制了样品成分, 成功制备得到单相的  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  样品, 并以此为基础在 Ti 位掺杂低价 Sc 优化载流子浓度. 同时, 研究发现 Sc 掺杂能够在保持纯相的前提下进一步提高 Ti 空位含量. 最后详细探讨了 Sc 掺杂对  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  热电性能的影响.

## 2 实验方法

在 Ar 气氛手套箱中, 以 Ti 片 (纯度 99.6%)、Sc 块 (纯度 99.9%)、Ni 片 (纯度 99.7%)、Sb 粒 (纯度 99.99%) 为原料, 按照化学计量比  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  ( $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) 和  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) 配制样品, 并将样品密封于不锈钢研磨罐中, 利用 AXT 公司生产的 8000D 型高能球磨机球磨 20 h. 然后在 Ar 气氛手套箱中取出样品粉末, 装入内径为 10 mm 的石墨模具中, 进行放电等离子烧结 (SPS, LABOX-325 GH-C1, Japan), 烧结温度 800 °C、所用压力 50 MPa、保温时间 5 min. 最后, 根据热电性能测试要求, 将烧结得到的圆片状样品切割成合适的形状和尺寸.

利用日本理学 X 射线衍射仪 (XRD, Smart-Lab SE, Japan) 对样品进行物相和结构分析. 利用场发射扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Gemini 300, Germany) 对样品的微结构进行表征, 并通过能量色散 X 射线谱仪 (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 确定样品的成分. 样品的高分辨 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectro-

scopy, XPS) 由美国赛默飞公司生产的 K-Alpha 型能谱仪测量. 样品的电导率  $\sigma$  和塞贝克系数  $S$  通过日本 ULVAC-RIKO 公司的 ZEM-3 测得. 室温载流子浓度  $n$  通过美国 Quantum Design 公司的综合物性测试系统 (physical property measurement system, PPMS) 测得. 利用德国耐驰公司的 LFA-457 型 (cowan+脉冲修正) 激光热导分析仪测试样品的热扩散系数  $\lambda$  和比热容  $C_p$ , 并使用杜隆-珀蒂定律计算得到总热导率 ( $\kappa = \rho\lambda C_p$ ), 其中密度  $\rho$  由阿基米德排水法测得, 所有样品的实际密度都达到理论密度的 95% 以上. 利用法国 TECLAB 公司的 UMS-100 超声波测试系统测量样品的声速.

## 3 结果与讨论

### 3.1 物相分析

图 1 为  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  和  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  样品的 XRD 图谱及晶格常数. XRD 分析结果表明, 所有样品的晶体结构均为立方 MgAgAs 结构, 空间群为  $F\bar{4}3m$ , 且主相衍射峰位置与 TiNiSb 标准 PDF 卡片 (PDF #52-0904) 对应. 如图 1(a) 所示, 名义成分为 TiNiSb 的样品中含有第二相  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ . 当 Ti 空位含量  $x = 0.10$  时, 样品为纯相; 而当  $x > 0.10$  时, 第二相 NiSb 衍射峰逐渐增强. 如图 1(b) 所示,  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  样品的晶格常数先随着名义 Ti 空位含量  $x$  的增加线性减小, 这是由于 Ti 空位使晶格产生畸变, 晶胞逐渐收缩. 当  $x > 0.15$  时, 晶格常数偏离线性而呈现不规则变化, 其原因可能与第二相的增加有关, 在合成过程中, 主相与第二相存在复杂的平衡关系<sup>[28]</sup>, 这导致主相成分与名义成分存在较大偏差, 实验结果表明样品中 Ti 空位的实际含量并非定值, 而是在适当的区间内变化. Anand 等<sup>[29]</sup>对 19 价电子 HH 合金的计算表明, 原子填充 X 位空位的缺陷形成能  $E_d$  越低, 则稳定组分偏离价平衡规则 (净化合价  $NV = 0$ ) 的程度越大, 而  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  的  $E_d$  约为  $2k_B T$  ( $k_B$  为玻尔兹曼常数), 计算得到的稳定组分中 Ti 空位含量在  $x = 0.06\text{--}0.11$  之间, 本实验结果与此相符.

为了进一步降低载流子浓度, 在获得单相样品  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  的基础上, 进一步利用比 Ti 少 1 个价电子的 Sc 取代部分 Ti. 如图 1(c) 的 XRD 图谱所示, 所有 Sc 掺杂样品均为单相, 且样品的晶格常数随着 Sc 取代量的增加而线性增大 (图 1(d)), 这是由于

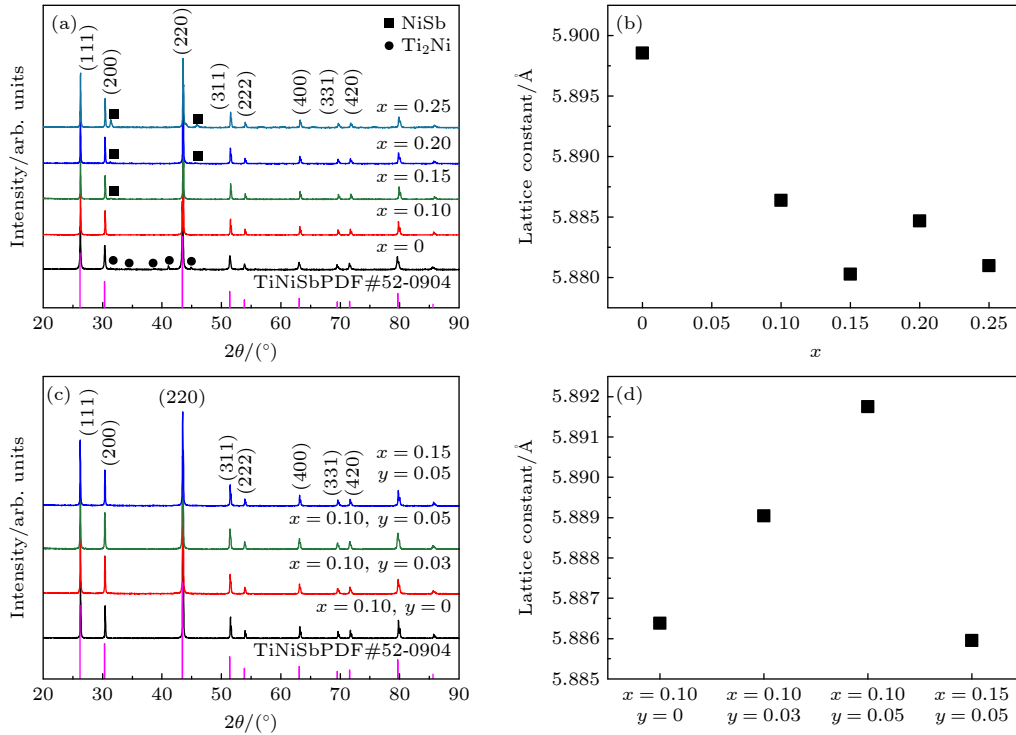


图 1  $Ti_{1-x}NiSb$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) 和  $Ti_{1-x-y}Sc_yNiSb$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) 样品的 XRD 图谱 (a), (c) 与晶格常数 (b), (d)

Fig. 1. XRD patterns (a), (c) and lattice constant (b), (d) of  $Ti_{1-x}NiSb$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) and  $Ti_{1-x-y}Sc_yNiSb$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ).

Sc 原子半径 ( $1.84 \text{ \AA}$ ,  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) 大于 Ti ( $1.76 \text{ \AA}$ ), 在空位含量一定的前提下, Sc 原子取代 Ti 能使晶胞膨胀. 同时, 晶格常数的变化也表明 Sc 掺杂方案的可行性. 此外, 还发现 Sc 的掺杂还有利于进一步提高 Ti 空位含量, 当 Sc 掺杂量  $y = 0.05$  时, 把 Ti 的空位含量提高到  $x = 0.15$ , 样品仍为单相 (图 1(c)). 由于 Ti 空位的增加,  $Ti_{0.8}Sc_{0.05}NiSb$  样品的晶格常数明显减小. Sc 掺杂能够提高 Ti 的空位含量可能是由于 Sc 的电负性小于 Ti, 导致 Sc 与 Sb 的结合能更高. 如图 2 所示, XPS 能谱显示 Sc 掺杂导致 Sb  $3d_{5/2}$  和 Sb  $3d_{3/2}$  峰右移, 说明结合能因 Sc 掺杂而提高.

### 3.2 微结构分析

图 3 为  $Ti_{0.8}Sc_{0.05}NiSb$  样品的 SEM 形貌和背散射电子 (back scattered electron imaging, BSE) 图像. 图 3(a) 为样品二次电子图像, 可见样品表面无明显孔隙, 表明样品具有较高致密度. 图 3(b) 为样品 BSE 图像, 未观察到明显第二相, 且所有元素在样品中分布均匀. EDS 表征的各样品实际成分列于表 1, 结果表明  $Ti_{1-x-y}Sc_yNiSb$  样品的实际成分与名义成分接近.

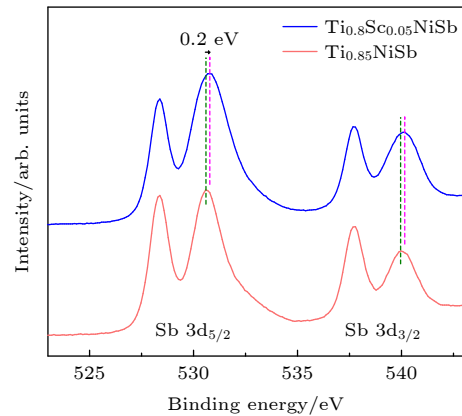


图 2  $Ti_{0.85}NiSb$  和  $Ti_{0.8}Sc_{0.05}NiSb$  样品的 XPS 能谱

Fig. 2. XPS spectra of  $Ti_{0.85}NiSb$  and  $Ti_{0.8}Sc_{0.05}NiSb$  samples.

表 1  $Ti_{1-x-y}Sc_yNiSb$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) 样品的名义成分和 EDS 实际成分

Table 1. Nominal and actual atomic contents for  $Ti_{1-x-y}Sc_yNiSb$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) detected by EDS.

名义成分	实际成分
$Ti_{0.9}NiSb$	$Ti_{0.87}NiSb_{1.04}$
$Ti_{0.87}Sc_{0.03}NiSb$	$Ti_{0.85}Sc_{0.03}NiSb_{1.02}$
$Ti_{0.85}Sc_{0.05}NiSb$	$Ti_{0.85}Sc_{0.06}NiSb_{1.15}$
$Ti_{0.80}Sc_{0.05}NiSb$	$Ti_{0.80}Sc_{0.06}NiSb_{1.04}$

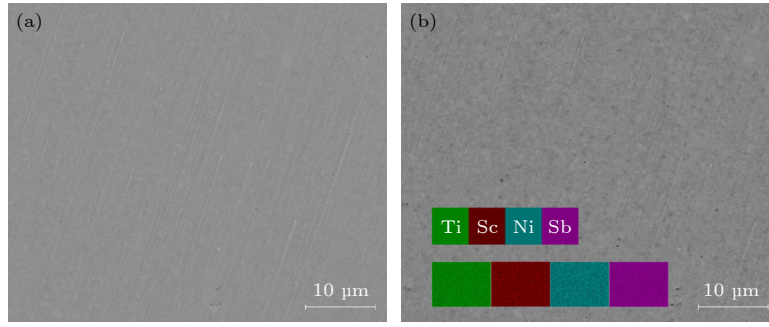


图 3 样品  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  的 SEM (a) 和 BSE (b) 图像 (插图为 EDS 面扫描元素分布图)

Fig. 3. SEM image (a) and BSE image (b) of the  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  samples (The insets are the EDS elemental mappings).

### 3.3 $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$ 的电输运性能

图 4(a) 为  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  样品的电导率随温度的变化曲线. 所有样品的电导率都随着温度的升高而降低, 表现出类金属 (或简并半导体) 导电行为. 随着 Sc 掺杂量的增加, 样品电导率显著下降. 室温下, 未掺杂 Sc 的  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  样品的电导率约为  $6.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ , 当 Sc 掺杂量  $y = 0.05$  时, 电导率降至约  $3.7 \times 10^5 \text{ S/m}$ . 当进一步增大 Ti 空位至  $x = 0.15$  时, 电导率继续降低到约  $2.1 \times 10^5 \text{ S/m}$ . 图 4(b) 为

$\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  样品的塞贝克系数随温度的变化曲线. 随着 Sc 掺杂量的增加, 样品的塞贝克系数 (绝对值) 不断增大, 在进一步增大 Ti 空位后, 样品塞贝克系数 (绝对值) 大幅提升. 图 4(c) 为  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  样品的功率因子随温度的变化曲线, 可见 Sc 掺杂显著提升了样品的功率因子. 由于电导率和塞贝克系数 (绝对值) 随 Sc 掺杂量增加呈现相反的变化趋势, Sc 掺杂量  $y = 0.05$  和  $y = 0.03$  样品的功率因子几乎相同, 但是进一步增大 Ti 空位

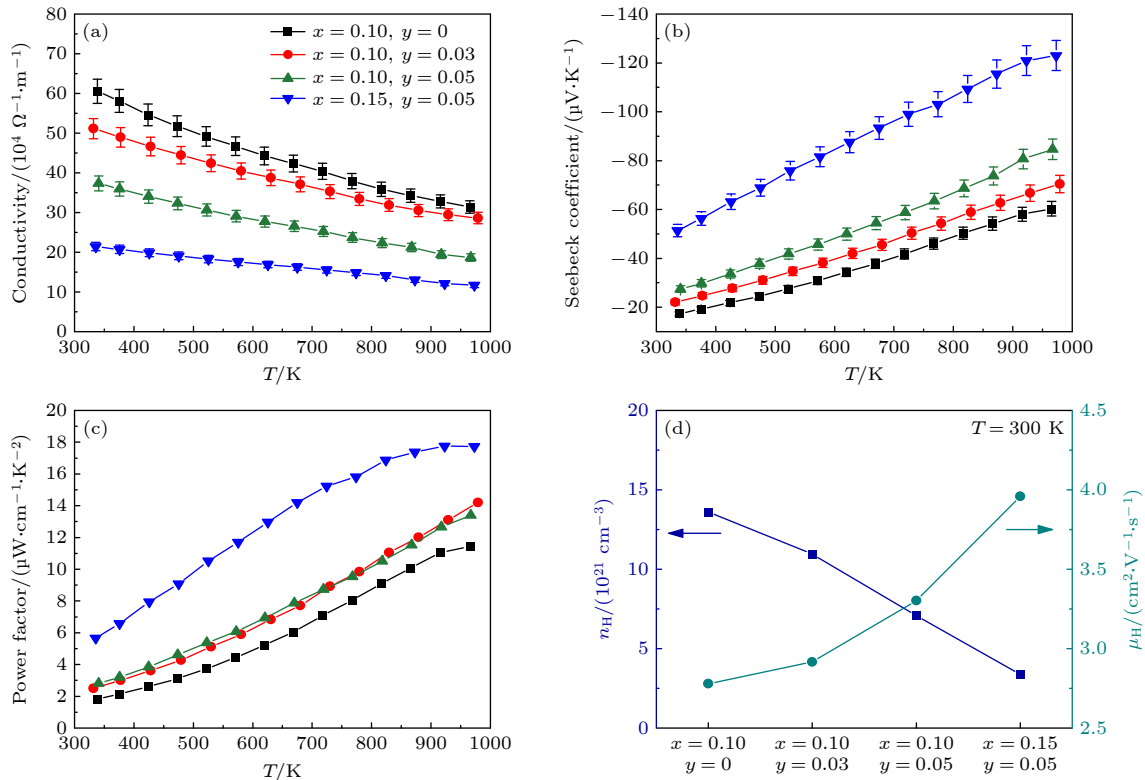


图 4  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) 的电输运特性随温度的变化 (a) 电导率  $\sigma$ ; (b) 塞贝克系数  $S$ ; (c) 功率因子. (d)  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  样品的载流子浓度  $n_H$  和迁移率  $\mu_H$

Fig. 4. Temperature dependent electrical transport properties of  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) samples: (a) Electrical conductivity  $\sigma$ ; (b) Seebeck coefficients  $S$ ; (c) power factor. (d) Room-temperature Hall carrier concentration  $n_H$  and mobility  $\mu_H$  of  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  samples.

至  $x = 0.15$  大幅提升了功率因子. 最终,  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  样品功率因子在 973 K 达到  $17.7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ .

为了深入理解 Sc 掺杂对  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  电输运性能的影响, 测试了样品在室温下的霍尔载流子浓度  $n_{\text{H}}$ , 并根据  $\sigma = n_{\text{H}}e\mu_{\text{H}}$  计算了霍尔迁移率  $\mu_{\text{H}}$ , 其中  $e$  为单位电荷量. 如图 4(d) 所示, 随着 Sc 掺杂量的增加以及 Ti 空位含量的增加, 样品的霍尔载流子浓度持续下降, 霍尔迁移率则不断增大. 按照 Zintl 化学理论,  $\text{TiNiSb}$  可表示为  $\text{Ti}^{4+}(\text{Ni}^{\circ}\text{Sb}^3)^{3-}$ , 可见名义  $\text{TiNiSb}$  的净化合价  $NV > 0$ <sup>[31]</sup>, 因此  $\text{TiNiSb}$  体系中含有过剩电子, 这也是造成该体系材料电导率高于传统 HH 热电材料的原因之一. 通过在  $\text{TiNiSb}$  中引入 Ti 空位 (4a 位置) 可以调节净化合价使其趋于零, 这能够有效减少过剩电子的数量, 降低载流子浓度. 另一方面, Sc 原子比 Ti 原子少 1 个价电子, 所以 Sc 取代 Ti(4a 位置) 也能够减小净化合价, 使得样品的载流子 (电子) 浓度下降. 根据 Romaka 等<sup>[32]</sup> 对  $\text{Ti}_{0.8}\text{NiSb}$  的计算结果, Ti 的 d 轨道状态是影响费米能级附近态密度的主要因素, 因此在 Ti 位掺杂更容易实现对材料电输运性能的调控. 由于样品的载流子浓度下降, 载流子之间的散射作用减弱, 因此载流子迁移率提升. 图 5 为室温下塞贝克系数对载流子浓度的依赖关系, 其中实线由单抛物带模型计算得到. 由图 5 可见, 所有样品的态密度有效质量  $m_{\text{d}}^*$  均在  $5.25m_{\text{e}}$  左右, 表明 Sc 掺杂对样品的态密度有效质量没有明显影响.

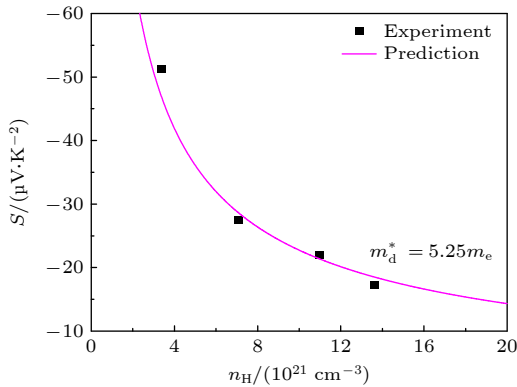


图 5  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  样品的塞贝克系数  $S$  随载流子浓度  $n_{\text{H}}$  的变化

Fig. 5. Carrier concentration dependent Seebeck coefficient for  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  samples at room temperature.

### 3.4 $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$ 的热输运性能

图 6 为  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  样品的总热导率  $\kappa$  和晶格热导率  $\kappa_{\text{l}}$  随温度的变化曲线. 在图 6(a) 中,

样品的总热导率随 Sc 掺杂量的增加而逐渐下降, 在提高 Ti 空位含量后, 总热导率进一步下降, 这可以归结为点缺陷增加导致的声子散射作用增强.  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  的室温总热导率约为  $5.4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 明显低于常见的 HH 热电材料, 比如  $\text{TiCoSb}$ <sup>[33]</sup> (约  $18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $\text{ZrCoSb}$ <sup>[34]</sup> (约  $16 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ),  $\text{NbFeSb}$ <sup>[35]</sup> (约  $13 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) 等. 电子热导率  $\kappa_{\text{e}}$  和晶格热导率  $\kappa_{\text{l}}$  由下列公式计算:

$$\kappa_{\text{e}} = L\sigma T, \quad (1)$$

$$L = 1.5 + \exp(-|S|/116), \quad (2)$$

$$\kappa_{\text{l}} = \kappa - \kappa_{\text{e}}. \quad (3)$$

(1) 式为 Wiedemann-Franz 定律,  $L$  为洛伦兹常数. (2) 式为 Kim 等<sup>[36]</sup> 基于单带模型拟合获得. 如图 6(b) 所示, 所有样品的晶格热导率随温度的变化趋势基本符合  $T^{0.5}$ , 表现出点缺陷占主导的声子输运特征. Sc 掺杂样品的室温晶格热导率均大于未掺杂样品  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$ , 原因是 Sc 掺杂提高了

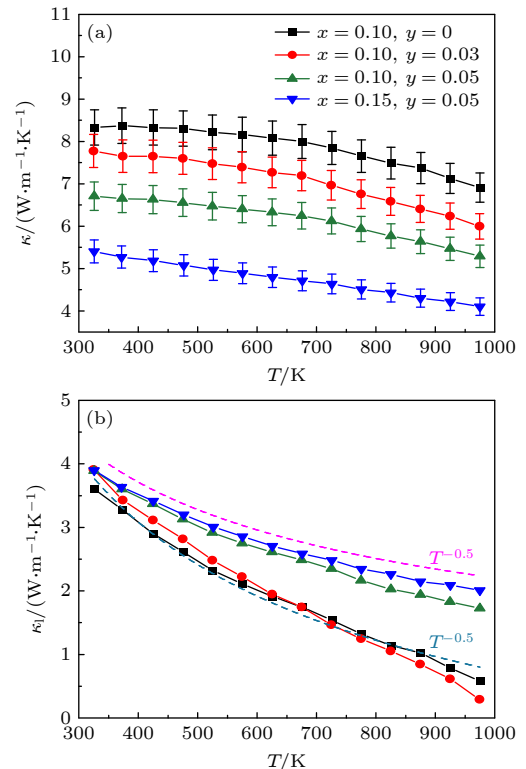


图 6 (a), (b)  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) 样品的总热导率  $\kappa$  和晶格热导率  $\kappa_{\text{l}}$  随温度的变化 (图 (b) 中的虚线为  $T^{0.5}$  关系)

Fig. 6. (a), (b) Temperature dependence of total thermal conductivity ( $\kappa$ ) and lattice thermal conductivity ( $\kappa_{\text{l}}$ ) of  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) samples (The dashed lines in Fig. (b) represent the  $T^{0.5}$  relationship).

Sc—Sb 之间的化学键强度 (这与 XPS 能谱测量结果一致, 见图 2), 从而具有更高的声子群速度 [37], 晶格热导率与声子群速度的关系为

$$\kappa_l = C_V \nu_g^2 \tau / 3, \quad (4)$$

其中  $C_V$  是定容热容,  $\nu_g$  是声子群速度,  $\tau$  是声子总弛豫时间. 为了研究方便, 通常假设样品的声子群速度  $\nu_g$  等于平均声速  $\nu_s$ , 表 2 列出了样品的室温声速测试结果, 可见随着 Sc 掺杂量的增加样品的声速略有提高. 此外, 样品的载流子浓度在  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  数量级 (图 4(d)), 电声散射也成为影响材料晶格热导率的重要因素 [38]. 依据马西森定则, 声子的总弛豫时间  $\tau$  可以表示为

$$\tau^{-1} = \tau_U^{-1} + \tau_{PD}^{-1} + \tau_{EP}^{-1} + \dots, \quad (5)$$

其中  $\tau_U$ ,  $\tau_{PD}$  和  $\tau_{EP}$  分别为 Umklapp 过程散射、点缺陷散射以及电声散射造成的弛豫时间. 由于载流子浓度降低, 电声散射作用减弱, 因此室温晶格热导率上升.

表 2 室温下  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) 样品的横波  $v_l$  和纵波声速  $v_t$ , 以及利用公式①计算得到的平均声速  $v_s$

Table 2. Measured longitudinal  $v_l$  and transverse  $v_t$  sound velocities for  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) samples at room temperature. The average sound velocity  $v_s$  is calculated by the formula①.

样品	$v_l / (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$v_t / (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	$v_s / (\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$
$\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$	3085	5887	3451
$\text{Ti}_{0.87}\text{Sc}_{0.03}\text{NiSb}$	3094	5841	3458
$\text{Ti}_{0.85}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$	3100	5844	3464
$\text{Ti}_{0.80}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$	3121	5977	3491

注: ①  $v_s = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3}$ .

### 3.5 $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$ 的热电优值

图 7(a) 为  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  样品的无量纲热电优值 ( $ZT$ ) 随温度的变化曲线. 随着 Sc 掺杂量的提高, 样品的  $ZT$  值逐渐增大. 在进一步增大 Ti 空位含量后, 样品的  $ZT$  值又得到大幅提升. 最终, 由于功率因子的提升和总热导率的降低,  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  样品在 973 K 时的  $ZT$  值达到 0.42, 相比未掺杂样品提高约 180%. 图 7(b) 比较了部分文献报道的 HH 热电材料与我们样品的  $ZT$  值, 可见  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  样品的  $ZT$  值比同样基于 TiNiSb 调控

的其他 HH 热电材料 [39,40] 更高. Zhang 等 [41] 使用电子品质因数研究了几十种热电材料的上千次测试结果, 发现性能优异的热电材料塞贝克系数绝对值在  $167 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  附近, 而本文  $\text{Ti}_{0.80}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  的塞贝克系数绝对值最高为  $123 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ . 因此, 还需要发展更多的调控手段以进一步提升 TiNiSb 体系的热电性能.

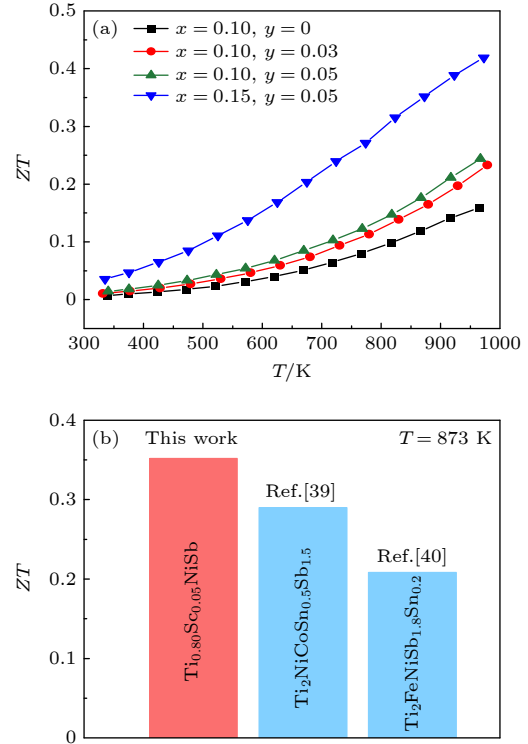


图 7 (a)  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) 样品的  $ZT$  值随温度的变化; (b)  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  样品的  $ZT$  值与文献数据对比 [39,40]

Fig. 7. (a) Temperature dependence of  $ZT$  value for  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) samples; (b) comparison of  $ZT$  value of  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  sample with literature data [39,40].

## 4 结 论

采用高能球磨结合放电等离子体烧结的方法制备了  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  ( $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) 和  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) 样品, 发现  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  为纯相. 以  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  为基体, 通过 Sc 掺杂进一步进行热电性能调控, 发现 Sc 掺杂有利于进一步增大单相样品的 Ti 空位含量, 从而进一步提升热电性能. Sc 掺杂和 Ti 空位增加导致载流子浓度降低, 电导率下降, 塞贝克系数增大, 从而  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  样品的功率因子在 973 K 达到

17.7  $\mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ . 此外, 由于电子热导率的大幅下降, 总热导率明显降低, 最终  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  样品的  $ZT$  值在 973 K 达到 0.42, 相比  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  基体提升约 180%. 实验结果表明, Sc 掺杂能够明显提升  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  的热电性能, 这为其他 19 价电子 HH 合金的热电性能调控提供了参考. 本实验样品并未达到  $\text{TiNiSb}$  体系的最佳载流子 (约为  $10^{21}\text{ cm}^{-3}$ )<sup>[30]</sup>, 因此还需要探索新的掺杂元素或电性能调控手段以降低载流子浓度, 进一步改善材料的热电性能.

## 参考文献

- [1] Bell L E 2008 *Science* **321** 1457
- [2] Jia N, Cao J, Tan X Y, Dong J F, Liu H F, Tan C K I, Xu J W, Yan Q Y, Loh X J, Suwardi A 2021 *Energy Environ. Sci.* **21** 100519
- [3] Min R A, Wang Y X, Jiang X, Chen R C, Kang H J, Guo E Y, Chen Z N, Yang X, Wang T M 2022 *Chem. Eng. J.* **449** 137898
- [4] Joshi G, Dahal T, Chen S, Wang H Z, Shiomi J, Chen G, Ren Z F 2013 *Nano Energy* **2** 82
- [5] Yu C, Zhu T J, Shi R Z, Zhang Y, Zhao X B, He J 2009 *Acta Mater.* **57** 2757
- [6] Fu C G, Zhu T J, Liu Y T, Xie H H, Zhao X B 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 216
- [7] Pei Y Z, Shi X Y, LaLonde A, Wang H, Chen L D, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66
- [8] Fu C G, Zhu T J, Pei Y Z, Xie H H, Wang H, Snyder G J, Liu Y, Liu Y T, Zhao X B 2014 *Adv. Energy Mater.* **4** 1400600
- [9] Tan C, Wang H X, Yao J, Chen T T, Wang L, Sun Y Q, Khan M, Wang H C, Wang C L 2022 *J. Eur. Ceram. Soc.* **42** 7010
- [10] Biswas K, He J Q, Blum I D, Wu C I, Hogan T P, Seidman D N, Dravid V P, Kanatzidis M G 2012 *Nature* **489** 414
- [11] Sun Y J, Shuai Z G, Wang D 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 12001
- [12] He R, Gahlawat S, Guo C F, Chen S, Dahal T, Zhang H, Liu W S, Zhang Q, Chere E, White K, Ren Z F 2015 *Phys. Status Solidi. A* **212** 2191
- [13] Graf T, Felser C, Parkin S S P 2011 *Prog. Solid. State Ch.* **39** 1
- [14] Sakurada S, Shutoh N 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 082105
- [15] Uher C, Yang J, Hu S, Morelli D T, Meisner G P 1999 *Phys. Rev. B* **59** 8615
- [16] Wang P J, Kang H J, Yang X, Liu Y, Cheng C, Wang T M 2022 *J. Inorg. Mater.* **37** 717 (in Chinese) [王鹏将, 康慧君, 杨雄, 刘颖, 程成, 王同敏 2022 *无机材料学报* **37** 717]
- [17] Sekimoto T, Kurosaki K, Muta H, Yamanaka S 2006 *Mater. Trans.* **47** 1445
- [18] Sekimoto T, Kurosaki K, Muta H, Yamanaka S 2005 *Mater. Trans.* **46** 1481
- [19] Sekimoto T, Kurosaki K, Muta H, Yamanaka S 2007 *Jpn. J. Appl. Phys.* **46** L673
- [20] Huang Y, Hayashi K, Miyazaki Y 2020 *Chem. Mater.* **32** 5173
- [21] Joshi G, He R, Engber M, Samsonidze G, Pantha T, Dahal E, Dahal K, Yang J, Lan Y C, Kozinsky B, Ren Z F 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 4070
- [22] Zhu H T, Mao J, Li Y W, et al. 2019 *Nat. Commun.* **10** 270
- [23] Xia K, Liu Y, Anand S, Snyder G J, Xin J, Yu J, Zhao X, Zhu T 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705845
- [24] Li S, Bai F X, Wang R F, Chen C, Li X F, Cao F, Yu B, Sui J H, Liu X J, Ren Z F, Zhang Q 2020 *Ann. Phys.* **532** 1900440
- [25] Miranda J, Gruhn T 2022 *J. Electron. Mater.* **51** 2043
- [26] Huang L H, Wang J C, Mo X B, Lei X B, Ma S D, Wang C, Zhang Q Y 2019 *Materials* **12** 1637
- [27] Kainuma R, Umino R, Xu X, Han K, Omori T 2020 *J. Phase. Equilibria. Diffus.* **41** 116
- [28] Romaka V V, Rogl P, Romaka L, Stadnyk Y, Melnychenko N, Grytsiv A, Falmbigl M, Skryabina N 2013 *J. Solid State Chem.* **197** 103
- [29] Anand S, Xia K Y, Zhu T J, Wolverton C, Snyder G J 2018 *Adv. Energy Mater.* **8** 1801409
- [30] Luo F, Wang J, Zhu C, He X, Zhang S, Wang J F, Liu H X, Sun Z G 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 9655
- [31] Anand S, Xia K Y, Hegde V I, Aydemir U, Kocovski V, Zhu T J, Wolverton C, Snyder G J 2018 *Energy Environ. Sci.* **11** 1480
- [32] Romaka V V, Rogl G, Grytsiv A, Rogl P 2020 *Comput. Mater. Sci.* **172** 109307
- [33] Zhou M, Chen L D, Feng C D, Wang D L, Li J F 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 113714
- [34] Zhao D G, Wang L, Bo L, Wu D 2018 *Metals* **8** 61
- [35] Tavassoli A, Failamani F, Grytsiv A, Rogl G, Heinrich P, Müller H, Bauer E, Zehetbauer M, Rogl P 2017 *Acta Mater.* **135** 263
- [36] Kim H S, Gibbs Z M, Tang Y L, Wang H, Snyder G J 2015 *APL Mater.* **3** 041506
- [37] Shen J J, Fang T, Fu T Z, Xin J Z, Zhao X B, Zhu T J 2019 *J. Inorg. Mater.* **34** 260 (in Chinese) [沈家骏, 方腾, 傅铁铮, 忻佳展, 赵新兵, 朱铁军 2019 *无机材料学报* **34** 260]
- [38] Zhu T J, Yu G T, Xu J, Wu H J, Fu C G, Liu X H, He J Q, Zhao X B 2016 *Adv. Electron. Mater.* **2** 1600171
- [39] Karati A, Hariharan V S, Ghosh S, Prasad A, Nagini M, Guruvidyathri K, Mallik R C, Shabadi R, Bichler L, Murty B S, Varadaraju U V 2020 *Scr. Mater.* **186** 375
- [40] Hasan R, Park T, Kim S I, Kim H S, Jo S, Lee K H 2022 *Adv. Energy Sustainability Res.* **3** 2100206
- [41] Zhang X Y, Bu Z L, Shi X M, Chen Z W, Lin S Q, Shan B, Wood M, Snyder A H, Chen L D, Snyder G J, Pei Y Z 2020 *Sci. Adv.* **6** eabc0726

# Preparation and thermoelectric properties of Sc-doped $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$ half-Heusler alloys\*

Liu Rong-Tao   Wang Chen-Yang   Huang Jia-Mian   Luo Peng-Fei  
Liu Xin   Ye Song   Dong Zi-Rui<sup>†</sup>   Zhang Ji-Ye   Luo Jun

(School of Material Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

(Received 7 January 2023; revised manuscript received 3 February 2023)

## Abstract

The nominal composition  $\text{TiNiSb}$  with 19 valence electrons is demonstrated to be composed of off-stoichiometric half-Heusler phase and impurities. In this work, the  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  ( $x = 0, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) samples are prepared by ball milling and spark plasma sintering. The single-phase  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  sample, deviating from the theoretical composition  $\text{Ti}_{0.75}\text{NiSb}$  base on 18-electron rule, is obtained, which might be ascribed to the small defect formation energy of Ti filling the vacancy as well as our ball-milling preparation method. With the single-phase  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  sample used as the base material, a small amount of Sc is used to partially replace Ti in order to further reduce the carrier concentration. Thus, the  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  ( $x = 0.10, 0.15; y = 0.03, 0.05$ ) samples are designed to investigate the effect of Sc doping on the thermoelectric properties. The X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis confirm the single-phase nature of the  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  samples. Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) results indicate that the actual compositions of the  $\text{Ti}_{1-x-y}\text{Sc}_y\text{NiSb}$  samples are consistent well with their nominal compositions, and all elements are distributed uniformly in the sample. Moreover, the doping of Sc can increase the content of Ti vacancy while maintaining the single-phase structure, which could be attributed to the higher binding energy between Sc and Sb because the electronegativity of Sc is less than that of Ti. Both the substitution of Sc for Ti and the increase of the Ti vacancies significantly reduce the carrier concentration, which decreases from  $\sim 13.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  for  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  to  $\sim 3.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  for  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$ . The reduced carrier concentration results in greatly increased Seebeck coefficient, therefore the  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  sample achieves a power factor as high as  $17.7 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$  at 973 K. Although the lattice thermal conductivity of Sc-doped sample increases slightly due to the reduction of electron-phonon scattering and the enhancement of chemical bonds, the total thermal conductivity decreases dramatically due to the electronic thermal conductivity decreasing greatly. Finally, the  $\text{Ti}_{0.8}\text{Sc}_{0.05}\text{NiSb}$  sample reaches a  $ZT$  value of  $\sim 0.42$  at 973 K, which is 180% higher than that of  $\text{Ti}_{0.9}\text{NiSb}$  sample. Despite the fact that the thermoelectric performance of our sample is still inferior to those of the state-of-the-art off-stoichiometric 19-electron half-Heusler alloys, this work demonstrates that the thermoelectric performance of  $\text{Ti}_{1-x}\text{NiSb}$  can be further improved by non-isoelectronic doping.

**Keywords:**  $\text{TiNiSb}$ , half-Heusler alloy, vacancies, thermoelectric properties

**PACS:** 72.20.Pa, 61.72.Ji, 65.40.-b

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230035

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51902194, 52272226).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zirui@shu.edu.cn](mailto:zirui@shu.edu.cn)

## Sc掺杂 $Ti_{1-x}NiSb$ 半哈斯勒合金的制备与热电性能

刘榕涛 王晨阳 黄嘉勉 罗鹏飞 刘欣 叶松 董子睿 张继业 骆军

### Preparation and thermoelectric properties of Sc-doped $Ti_{1-x}NiSb$ half-Heusler alloys

Liu Rong-Tao Wang Chen-Yang Huang Jia-Mian Luo Peng-Fei Liu Xin Ye Song Dong Zi-Rui  
Zhang Ji-Ye Luo Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 087201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230035

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230035>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### $Mn_3As_2$ 掺杂 $Cd_3As_2$ 纳米结构的制备及热电性能

Preparation and thermoelectric properties of  $Mn_3As_2$ -doped  $Cd_3As_2$  nanostructures

物理学报. 2022, 71(18): 187201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220584>

#### 高压烧结制备Tb掺杂n型 $(Bi_{1-x}Tb_x)_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$ 合金及其微结构和热电性能

Microstructure and thermoelectric property of  $(Bi_{1-x}Tb_x)_2(Te_{0.9}Se_{0.1})_3$  fabricated by high pressure sintering technique

物理学报. 2020, 69(5): 057201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191561>

#### 铜掺杂 $Cu_2SnSe_4$ 的热电输运性能

Thermoelectric properties of Cu-doped  $Cu_2SnSe_4$  compounds

物理学报. 2020, 69(24): 247102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200861>

#### 多晶石墨烯纳米带热电性能的理论研究

Thermoelectric properties of polycrystalline graphene nanoribbons

物理学报. 2019, 68(24): 247202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191276>

#### 第一性原理研究half-Heusler合金VLiBi和CrLiBi的半金属铁磁性

First-principles study on half-metallic ferromagnetism of half-Heusler alloys VLiBi and CrLiBi

物理学报. 2018, 67(21): 217501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181129>

#### 利用晶体结构工程提升GeSe化合物热电性能的研究

Improving thermoelectric performance of GeSe compound by crystal structure engineering

物理学报. 2022, 71(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211843>