

熔融旋甩制备 Co 掺杂 TiNiCo_xSn 合金的热电性能*

何俊松¹⁾²⁾ 罗丰³⁾ 王剑⁴⁾ 杨士冠¹⁾²⁾ 翟立军¹⁾²⁾ 程林¹⁾²⁾
刘虹霞¹⁾²⁾ 张艳¹⁾²⁾ 李艳丽³⁾ 孙志刚^{1)2)3)†} 胡季帆^{1)2)‡}

1) (太原科技大学材料科学与工程学院, 太原 030024)

2) (太原科技大学, 山西省磁电功能材料与应用重点实验室, 太原 030024)

3) (武汉理工大学, 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

4) (武汉理工大学襄阳示范区, 湖北隆中实验室, 襄阳 441000)

(2024 年 1 月 17 日收到; 2024 年 3 月 1 日收到修改稿)

TiNiSn 基 half-Heusler 高温热电材料具有较高的功率因子, 但其也具有较高的晶格热导率, 这极大地阻碍了其热电性能的提升. 本文采用熔融旋甩快淬与放电等离子烧结工艺制备 TiNiCo_xSn ($x = 0-0.05$) 样品, 研究磁性 Co 元素掺杂对材料的相组成、微观结构和热电性能. 结果表明, 该制备工艺能够直接获得纳米晶的 TiNiCo_xSn 样品. 在纳米晶影响下的样品的热导率明显低于块体材料的热导率, 平均降幅约为 17.8%. 在 Co 掺杂后样品的晶粒尺寸进一步降低, 与 TiNiSn 基体相比, TiNiCo_xSn 样品的热导率显著降低, 最大降幅约为 38.9%, 其中晶格热导率最低值为 $3.19 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 最大降幅约为 42.6%. 随着 Co 掺杂量 x 的增大 TiNiCo_xSn 样品出现 n/p 转变, 电导率随 x 增大而逐渐下降, 电输运性能劣化, 功率因子缓慢减小, 其中 TiNiSn 样品在 700 K 时获得 $29.56 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ 的最高功率因子. ZT 值随 Co 掺杂量 x 的增大而逐渐降低, TiNiSn 样品在 900 K 时的最大 ZT 值为 0.48. 本工作表明采用熔融旋甩制备工艺及磁性 Co 掺杂能够有效降低 TiNiSn 材料的热导率.

关键词: TiNiSn , 热电材料, 熔融旋甩, half-Heusler

PACS: 72.25.Dc, 42.70.Nq, 81.65.-b, 72.25.Dc

DOI: 10.7498/aps.73.20240112

1 引言

热电材料 (TE) 能够实现热能与电能的转换, 在制冷和发电领域具有重要的应用价值, 为当前能源危机提供了新的解决思路^[1-3]. 对于热电材料的研究存在理论计算和实验等多种不同方式, 其中 He 等^[4-6] 基于第一性原理与玻尔兹曼输运理论对

一维和二维如单层 B 基热电材料等进行了细致计算研究, 为未来热电材料的研究提供了新的思路. 在实验中广泛研究的热电材料大致可分为三类: 近室温热电材料 (300—500 K), 如 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ 合金^[7] 等; 中温热电材料 (500—700 K), 如 GeTe ^[8,9] 和 PbTe ^[10,11] 等; 高温热电材料 (700—900 K), 如 SiGe ^[12], La_3Te_4 ^[13] 和 half-Heusler (HH) 化合物^[14] 等. HH 化合物的构成通式为 ABX , 其中 A 代表具

* 国家自然科学基金 (批准号: 12174297, 12204342)、山西省基础研究计划 (批准号: 202103021224283, 202203021212323)、太原科技大学科研启动基金项目 (批准号: 20222015, 20222002)、来晋工作优秀博士奖励项目 (批准号: 20222039, 20222040) 和山西省高等学校科技创新项目 (批准号: 2022L288) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sun_zg@whut.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: 2019064@tyust.edu.cn

有强电负性的过渡元素 (如 Ti, Zr 和 Hf)、 B 代表电负性较弱的过渡元素 (如 Fe, Co 和 Ni)、 X 代表主族元素 (如 Sn 和 Sb). HH 化合物的晶体结构简单、组成元素成本低廉、具有良好的热稳定性和化学稳定性, 是潜在的中高温区热电材料, 拥有广泛的应用前景 [1,2,15–19].

无量纲热电优值 (ZT) 是衡量材料的热电转换性能的重要参数, 其中 α 为 Seebeck 系数, σ 为电导率, κ 为热导率 [20–24]. 为了使热电材料获得较好的 ZT 值, 需要使热电材料具有高的功率因子 ($\alpha^2\sigma$) 和低的热导率 (κ). 热电材料中的 α 和 σ 与材料的载流子浓度相关, 随着载流子浓度的增大, σ 增大, α 降低, 因此需要调节载流子浓度, 使其耦合得到最佳的功率因子. 热导率包含电子热导率和晶格热导率两部分, 其中电子热导率与电导率呈正比关系, 过高的电导率会导致电子热导率升高, 不利于 ZT 值的提升 [25–27]. 晶格热导率相对独立, 其与晶格结构、晶粒尺寸等联系较为紧密, 其中声学声子对晶格热导率的贡献最大, 因此通过引入多种声子散射中心是实现降低晶格热导率的关键, 如采用合金化、元素掺杂和本征调控等手段在热电材料中引入点缺陷和质量波动散射、磁性纳米复合引入多重散射、纳米结构引入晶界散射等 [25,26,28].

由于 HH 材料中含有高熔点元素, 比如 TiNiSn 中的 Ti 元素和 Ni 元素 [29–32], 一般采用电弧熔炼、退火并结合放电等离子烧结 (SPS) 工艺来制备 [33–35]. 为了得到单相的材料, 往往需要长时间退火处理, 这导致 full-Heusler 合金或其他二元合金杂质相的出现, 不利于 HH 热电性能的提升. 研究表明 [24,36–38] 利用熔融旋甩能够获得单相的 HH 合金, 熔融旋甩法具有极高的冷却速度 (10^4 — 10^7 K/s), 能够将熔体快速凝固为非晶/纳米晶条带. 该方法不需要长时间热处理, 极大地提高了制备效率, 同时熔体旋甩能够制备得到纳米级别晶粒. 纳米结构的引入能够有效降低热电材料的晶格热导率 [39–41]. Kim 等 [42] 采用电弧熔炼、熔融旋甩和 SPS 结合的方式制备 TiNiSn 基热电材料, TiNiSn 材料在 750 K 时 ZT 值高达 0.5. 而通过电弧熔炼和高温下长时间退火得到的 TiNiSn, ZT 值最高仅为 0.29 [43].

本工作采用电弧熔炼、熔融旋甩及 SPS 烧结制备 TiNiCo $_x$ Sn 热电材料, 研究磁性 Co 掺杂对热电性能的影响. 之前研究表明磁性纳米掺杂能够有效优化热电材料的热电性能, Li 等 [44,45] 将不同类

型的磁性纳米材料引入典型热电基体材料中, 发现了热-电-磁耦合增强热电性能的新机制, 为优化典型半导体的热电性能提供了新的思路. 在居里温度以下时, 铁磁态的纳米颗粒能够引入纳米尺度微磁场, 使得运动电子受到微磁场产生的洛伦兹力影响, 对带电载流子存在束缚作用; 随着温度的升高, 硬磁颗粒的状态从有序铁磁态转变为无序顺磁态, 此时洛伦兹力消失, 电子被释放, 该过程起到“电子库”的作用, 通过抑制热电材料在本征激发区的性能恶化, 实现改善基体在高温下性能的目的. Luo 等 [46] 将磁性 Fe 纳米粒子作为第 2 相复合 Ti $_{0.75}$ NiSb 热电材料. 磁性 Fe 纳米粒子与 Ti $_{0.75}$ NiSb 基体之间的电荷转移效应导致材料的载流子浓度降低. 磁性粒子作用下的磁矩与载流子之间的强相互作用增强了电子散射, 使得热电材料的 Seebeck 系数增大, 电子热导率降低. 此外, 将 Fe 掺入 TiNiSn, 发现磁性粒子能够引入额外的声子散射, 导致材料的晶格热导率降低 [37].

本研究表明, 熔融旋甩及 SPS 烧结工艺能够直接获得纳米晶的 TiNiCo $_x$ Sn 样品, 其热导率明显低于块体材料的热导率, 平均降幅约为 17.8%. Co 掺杂后样品的晶粒尺寸进一步降低, 与 TiNiSn 基体相比, TiNiCo $_x$ Sn 样品的热导率显著降低, 最大降幅约为 38.9%, 其中晶格热导率最低值为 3.19 W/(m·K), 最大降幅约为 42.6%. 随着 Co 掺杂量 x 的增大 TiNiCo $_x$ Sn 样品出现 n/p 转变, 电导率随 x 增大表现出规律性下降趋势, 电输运性能劣化, 高温下功率因子逐渐下降. 在磁场条件下 TiNiCo $_x$ Sn 样品在磁场中表现出抗磁性, 但随着 Co 掺杂量的增大, TiNiCo $_x$ Sn 样品的铁磁性随磁场强度增大而逐渐增大, 饱和磁化强度不断增大, 在 10^4 Oe 左右达到饱和磁化强度, 最大值为 0.073 emu/g, 最大矫顽力为 300 Oe. TiNiSn 样品在 700 K 时的功率因子为 29.56 W/(m·K 2), 最终 TiNiSn 样品在 900 K 时获得最大 ZT 值为 0.48.

2 实验与测试

TiNiCo $_x$ Sn 样品的制备采用电弧熔炼、熔体旋甩快淬和 SPS 相结合的制备工艺. 将 Ti(纯度 99.995%)、Ni(纯度 99.98%)、Co(纯度 99.95%) 和 Sn(纯度 99.9%) 单质原料按照原子比 1:1: x :1 ($x=0$ —0.05) 称取, 随后放置于电弧熔炼炉中进行电弧

熔炼. 为了使样品均匀, 在高纯 Ar 气氛中将样品反复熔炼 4—5 次. 将熔炼获得的铸锭放于 0.4 mm 喷嘴的石墨管中, 利用高真空熔体旋甩快淬设备将铸锭加热至熔体状态, 熔融后的样品在 0.04 MPa 的压力条件下被喷出, 喷到转速为 3000 rad/min 的铜辊进行旋甩, 形成薄带. 将薄带的样品研磨成粉末并利用 200 目筛过筛, 将过筛后得到的样品放入 15 mm 的圆柱石墨模具中进行放电等离子烧结处理. 放电等离子烧结条件: 烧结升温速率为 100 min^{-1} , 烧结压力为 80 MPa, 烧结温度为 950, 并保温 5 min. 最后, 将得到的致密体样品切割成不同形状以满足测量要求. 尺寸约为 $3\text{ mm}\times 3\text{ mm}\times 10\text{ mm}$ 的块体样品, 用于电导率和塞贝克系数的测量; 尺寸约为 $8\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的块体样品用于霍尔测量; 约 $8\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times 2\text{ mm}$ 的块体样品用于测量热扩散系数.

用 X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance 型) 对样品进行物相分析. 利用场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, JSM 7500 F 型) 对熔融旋甩得到的薄带样品进行微观表征, 得到二次电子图像. 使用电子探针显微分析仪 (EPMA, JXA-8230 型) 得到样品的背散射电子图像. 基于范德堡法, 利用东方晨景科技有限公司生产的 ET9000 型低温电输运测量系统测量了样品的霍尔系数, 测试磁场为 $\pm 1\text{ T}$, 测量电流为 100 mA, 样品尺寸为约 $8\text{ mm}\times 8\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的块体. 利用霍尔系数计算得到样品的霍尔载流子浓度 (n_{H}) 和霍尔载流子迁移率 (μ_{H}). 利用北京柯锐欧科技有限公司生产的 CTA-3 型 Seebeck 系数和电阻系数测定仪 (CTA), 在低压 He 气氛中测量样品从 300—900 K 的导电率和 Seebeck 系数. 采用激光热导仪 (LFA, LFA-457 型) 测试烧结样品在 300—900 K 温度范围内的热扩散系数 D , 计算得到总热导率 κ_{tot} ($\kappa_{\text{tot}} = \rho C_p D$), 其中 D 为热扩散系数, ρ 为密度, C_p 为比热容. 用阿基米德法测量样品的密度 ρ . 采用振动样品磁强计 (Verslab, Quantum Design INC., USA) 测量室温下磁化强度与磁场 (M - H) 曲线.

3 结果与讨论

3.1 样品物相表征

图 1(a) 给出了经过 SPS 处理后 TiNiCo_xSn ($x = 0\text{—}0.05$, 后文若无特殊说明, 此条件不再赘

述) 样品的 XRD 图谱. 将获得的图谱与 TiNiSn 的标准 PDF 卡片对比, 我们发现所有样品的主相均为 TiNiSn 相, 未发现其他杂相的存在, 表明熔融旋甩快淬工艺结合 SPS 工艺能够制备高纯度的单相. 如图 1(b) 所示, TiNiCo_xSn 样品的晶格常数随着 Co 掺杂量 x 的增大逐渐增大, 这说明 Co 掺杂能够影响晶格的大小. Co 的原子半径 (1.16 \AA) 比 Ni 的原子半径 (1.15 \AA) 大, 在 TiNiCo_xSn 样品中 Co 原子能够代替 Ni 原子形成 $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ 相, 使得晶格常数逐渐增大.

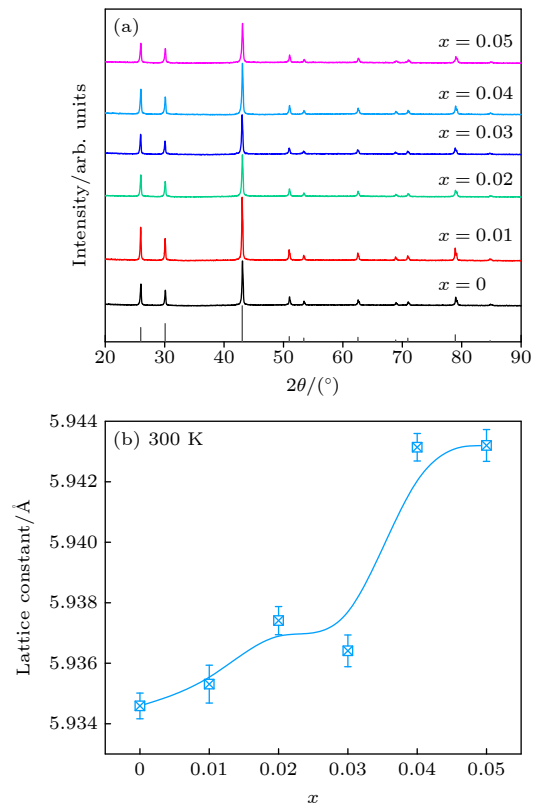


图 1 TiNiCo_xSn 样品的 (a) XRD 图谱和 (b) 晶格常数
Fig. 1. (a) XRD patterns and (b) lattice constants of TiNiCo_xSn samples.

图 2 为 TiNiCo_xSn 样品的背散射图像. 在背散射图 2(a) 中只有深灰色相, 图中有少量黑色孔洞. 由于 HH 材料的硬度非常高, 在抛光过程中需要较大的压力, 此过程中可能会有一些结合不紧密的相被抛出, 进而形成孔洞. 如图 2(b)—(d) 所示, 随着 Co 掺杂量的增大, TiNiCo_xSn ($x = 0.01, 0.03$ 和 0.05) 样品中出现灰白色相, 经过点扫描分析, 该相为 Ti_6Sn_5 相, 该相在背散射扫描过程中随着 Co 掺杂量的增大有显著提升的现象. 由于该相的含量非常少, 因此在 XRD 谱图扫描过程中无法被

检测到. 与 Fe 掺杂下的 TiNiFe_xSn 工作相比^[37], Co 掺杂作用下的 TiNiSn 相的纯度有明显更高, 杂相更少.

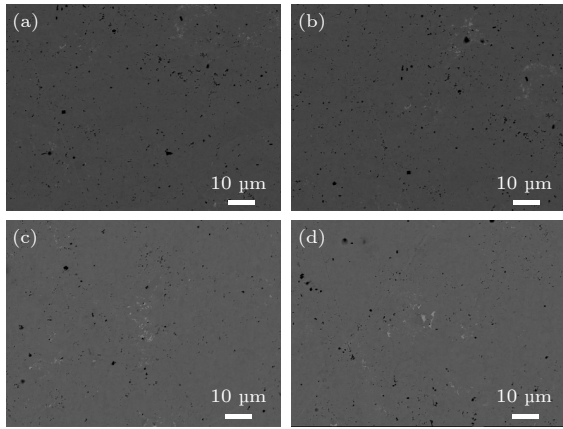


图 2 TiNiCo_xSn 样品的背散射图 (a) $x=0$; (b) $x=0.01$; (c) $x=0.03$; (d) $x=0.05$

Fig. 2. Backscattering images of TiNiCo_xSn samples: (a) $x=0$; (b) $x=0.01$; (c) $x=0.03$; (d) $x=0.05$.

图 3 为熔体旋甩快淬制备的 TiNiSn 和 $\text{TiNiCo}_{0.03}\text{Sn}$ 薄带自由面的微观形貌图. 图 3(a), (b) 分别为 TiNiSn 薄带的微观图和局部放大图, 薄带上晶粒大小较为均匀, 晶粒表面平整, 棱角分明, 晶粒堆砌紧密, 晶粒的尺寸在 200—600 nm. 在旋甩快淬工艺中, 铜辊具有较好的热传导性能, 并且高速旋转的铜辊能够使熔体被甩出的同时迅速降温, 实现快淬的效果, 在该过程中晶粒生长被抑制, 晶粒尺寸在纳米级. 图 3(c), (d) 分别为 $\text{TiNiCo}_{0.03}\text{Sn}$

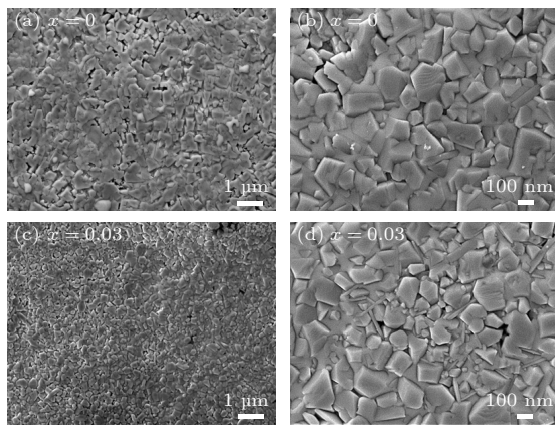


图 3 TiNiCo_xSn 薄带的 SEM 图 (a) TiNiSn 微观图; (b) TiNiSn 局部放大图; (c) $\text{TiNiCo}_{0.03}\text{Sn}$ 微观图; (d) $\text{TiNiCo}_{0.03}\text{Sn}$ 局部放大图

Fig. 3. SEM images of TiNiCo_xSn ribbons: (a) Microscopic image of TiNiSn ; (b) local enlarged image of TiNiSn ribbon; (c) microscopic image of $\text{TiNiCo}_{0.03}\text{Sn}$; (d) local enlarged image of $\text{TiNiCo}_{0.03}\text{Sn}$ ribbon.

薄带的微观图和局部放大图, 薄带的晶粒尺寸在 50—400 nm, 较 TiNiSn 薄带的晶粒更小, 并且晶粒堆砌更为紧凑, 这表明 Co 掺杂能够降低晶粒尺寸, 有利于晶粒进一步细化. 在 TiNiFe_xSn 工作中研究发现 Fe 掺杂同样能够进一步降低薄带晶粒尺寸, 这是由于不同相的形核驱动力存在差异导致的^[37]. 由于 TiCoSn 相的熔点高的相 (约 1500 K) 高于 TiNiSn 相 (1445 K) 会增大熔体的黏度, 从而减少熔体喷铸量, 使得薄带的厚度更薄, 冷却速度更快, 晶粒的尺寸更小.

图 4 为经过 SPS 处理后块体断口的微观图与局部放大图. 对于 TiNiSn 样品 (图 4(a), (b)), 发现其晶粒表面较为平整, 界面成不规则的六边形, 棱角分明, 晶粒大小均匀, 尺寸在 500—700 nm, 晶粒间有明显的界面. 在高温高压状态下晶粒间相互挤压, 晶粒成多面体状态, 晶粒间紧密结合, 晶粒的夹角大多数为 120° , 这是由 TiNiSn 晶体结构决定的. 在 SPS 过程中, 粉体样品在高压状态进行放电等离子烧结, 该过程的烧结时间较为短暂, 晶粒尺寸略大于薄带的晶粒尺寸. 图 4(c), (d) 分别为 $\text{TiNiCo}_{0.03}\text{Sn}$ 的断口微观图和局部放大图. $\text{TiNiCo}_{0.03}\text{Sn}$ 的晶粒尺寸在 400—600 nm, 晶粒尺寸较薄带略有生长.

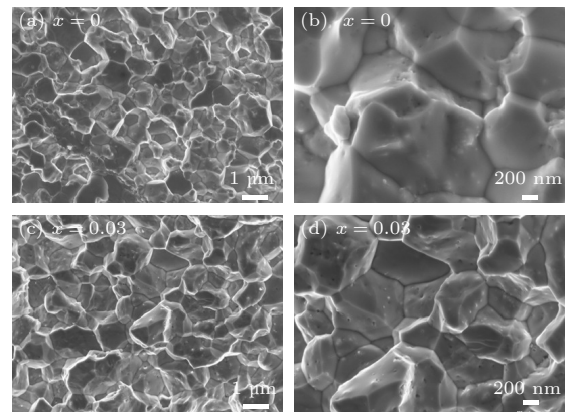


图 4 TiNiCo_xSn 块体截面的 EPMA 图 (a) TiNiSn 微观图; (b) TiNiSn 局部放大图; (c) $\text{TiNiCo}_{0.03}\text{Sn}$ 微观图; (d) $\text{TiNiCo}_{0.03}\text{Sn}$ 局部放大图

Fig. 4. EPMA diagrams of TiNiCo_xSn block section: (a) Microscopic image of TiNiSn ; (b) local enlarged image of TiNiSn sample; (c) microscopic image of $\text{TiNiCo}_{0.03}\text{Sn}$; (d) local enlarged image of $\text{TiNiCo}_{0.03}\text{Sn}$ sample.

3.2 电输运性能

图 5 给出了 TiNiCo_xSn 样品的电输运性能. 如

图 5(a) 所示, 在 300 K 时 $|\alpha|$ 值随着 Co 掺杂量的增大而逐渐减小, 当 Co 掺杂量 $x \geq 0.03$ 时 α 变为正值, TiNiCo_xSn 样品出现 n/p 转变. 在 300—700 K 时, TiNiCo_xSn 样品的 $|\alpha|$ 值随温度的升高快速上升, 其中 $x \geq 0.03$ 时, TiNiCo_xSn 样品的 α 随温度的升高有 p/n 转变, 最终 $|\alpha|$ 的最大值为 242.09 mV/K. 在 700—900 K 间, $|\alpha|$ 随温度变化的趋势变为平缓下降. 图 5(a) 也对比给出了块体 TiNiSn 的 $|\alpha|$ 值^[43], 其 $|\alpha|$ 值整体高于 TiNiCo_xSn 样品的 $|\alpha|$ 值, 随温度的升高呈线性降低的变化趋势. 图 5(b) 为 TiNiCo_xSn 样品的 α 分别在 873 K 和 300 K 时随着 Co 掺杂

量 x 的变化关系. 随 Co 掺杂量 x 的增大, TiNiCo_xSn 的 $|\alpha|$ 在 873 K 和 300 K 温度点处均呈近线性降低的变化趋势, 其中 300 K 时 TiNiCo_xSn 样品出现 n/p 转变.

$|\alpha|$ 表现出先增大后降低的变化趋势, 可为双极效应, 其中 Seebeck 是价带中空穴 (用 α_h 表示) 与导带上的电子 (用 α_e 表示) 共同作用的结果, α 的计算公式为^[29]

$$\alpha = \frac{\sigma_e \alpha_e + \sigma_h \alpha_h}{\sigma_e + \sigma_h} = \frac{\sigma_e \alpha_e}{\sigma} + \frac{\sigma_h \alpha_h}{\sigma}, \quad (1)$$

式中, σ 为总电导率, σ_e 为电子电导率, σ_h 为空穴电导率. 由 (1) 式可知, α 分别受电子与空穴的负

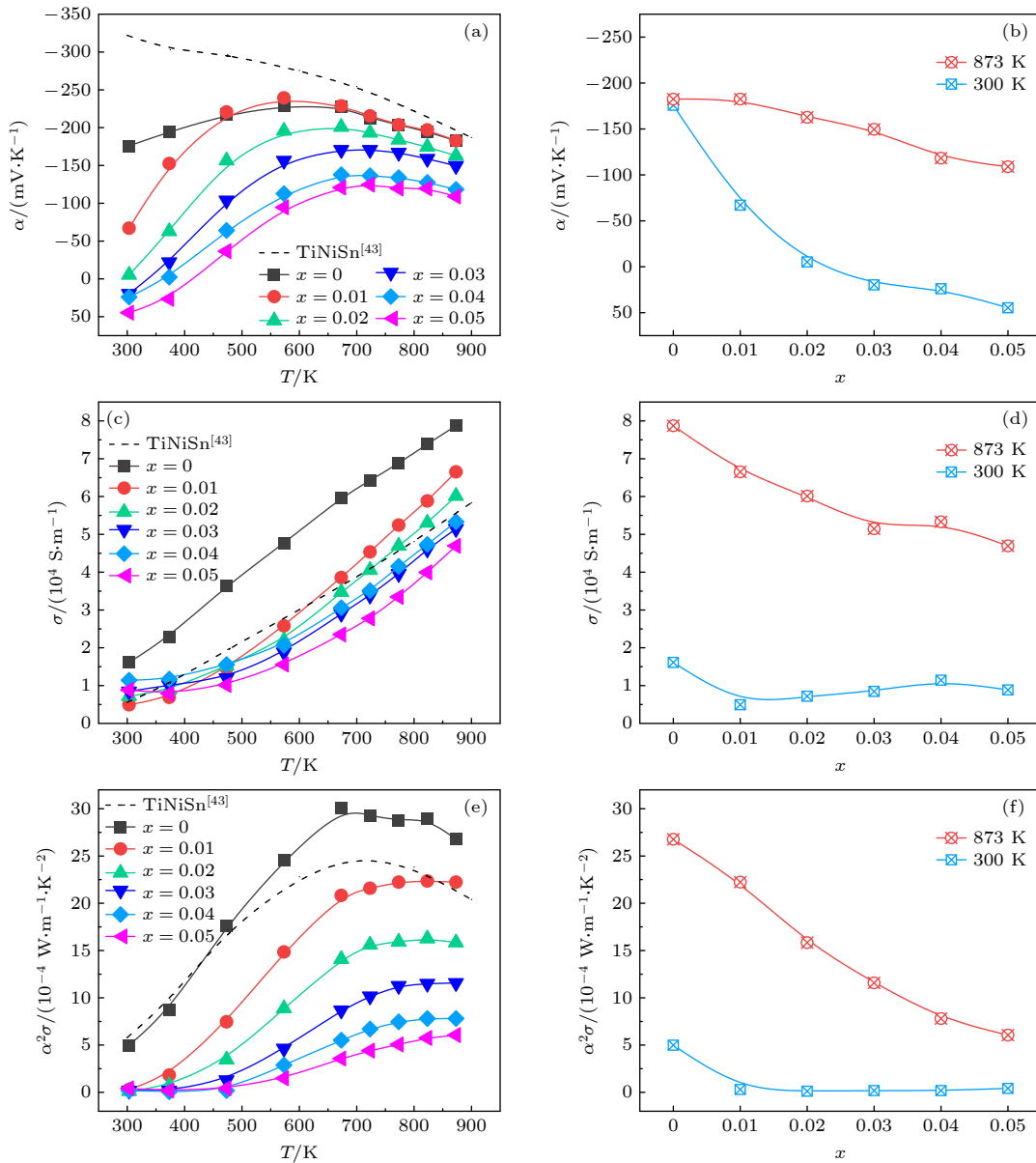


图 5 TiNiCo_xSn 样品参数随温度及掺杂量 x 的变化 (a), (b) Seebeck 系数; (c), (d) 电导率; (e), (f) 功率因子

Fig. 5. Variation of TiNiCo_xSn samples parameters with temperature and the doping amount x (a), (b) Seebeck coefficients; (c), (d) conductivities; (e), (f) power factors.

向影响与正向影响. 在近室温条件下, TiNiCo_xSn 样品的 α 在 Co 掺杂作用下由负值变为正值, 这是由于 Co 掺杂量的增大能够使空穴含量增大. TiNiSn 化合物的最外层电子数为 18, 在 Co 掺杂作用下形成的 $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ 相化合物中 Co 原子取代 Ni 位, $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ 化合物的最外层电子数小于 18, 其中 Co 离子价态为 +3, 随着 Co 掺杂量的增大, TiNiCo_xSn 样品逐渐由 n 型向 p 型转变^[47]. 当温度升高时, 能级中的电子被激发, Seebeck 系数主要受电子影响, 表现为负数且绝对值不断随温度升高而增大. 随着温度的上升, 在 600—700 K 间内 Seebeck 系数的降低斜率逐渐减小, 样品进入表征激发区, 此时对价带中的空穴影响逐渐增大, 进而使得 $|\alpha|$ 逐渐降低. 此外, 罗丰^[48] 研究发现 Co 掺杂能够使 $\text{Ti}_{0.75}\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sb}$ 样品的带隙减小和化学无序度减小, 进而使得 α 降低.

图 5(c), (d) 分别描述了 TiNiCo_xSn 样品的电导率 (σ) 随温度 T 和 x 的变化曲线. 从图 5(c) 可以看出, TiNiSn 样品在 900 K 时达到最大电导率 $7.84 \times 10^4 \text{ S/m}$, 与 Katayama 等^[43] 报道的电导率最大值 $5.836 \times 10^4 \text{ S/m}$ 相比有明显提升. TiNiCo_xSn 样品的 σ 随温度的升高而增大, 表现为半导体特性. 在 300—500 K 间, Co 掺杂的 TiNiCo_xSn 样品的 σ 随温度升高而增大, 在 500—900 K 间 σ 随温度呈线性增长. 如图 5(d) 所示, 在 300 K 条件下 TiNiCo_xSn 的电导率 σ 在 $1.0 \times 10^4 \text{ S/m}$ 上下浮动, 在 823 K 时 σ 随着 Co 掺杂量 x 的增大, 整体呈现近线性减小的趋势, 其中平均降幅约为 15.4%. 为了更好地了解电导率的变化原因, 本文研究了对 TiNiCo_xSn 样品的 n_H 和 μ_H .

图 5(e), (f) 给出了 TiNiCo_xSn 样品的功率因

子 ($\alpha^2\sigma$) 随温度和 x 的变化曲线. $\alpha^2\sigma$ 是 α 与 σ 共同作用的结果. 如图 5(e) 所示, 300 K 时, 在 Co 掺杂作用下 TiNiCo_xSn 样品的功率因子 $\alpha^2\sigma$ 低于 TiNiSn 基体, 在 300—700 K 间随温度升高呈线性增长, 在 700 K 时 TiNiSn 样品的功率因子达到最大值为 $30.29 \times 10^{-4} \text{ W/(m}\cdot\text{K}^2)$, 这与 Katayama 等^[43] 报道的块体功率因子相比有明显提升, 其中最大增幅约为 21.6%. 在 700—900 K 间, TiNiCo_xSn 样品的功率因子随温度变化趋势变平缓, 这是由于该温度区间内 Seebeck 系数随温度降低和电导率随温度上升的协同作用导致的. 从图 5(e) 可以看出, 随着 Co 掺杂量的增大, $\alpha^2\sigma$ 在 400—900 K 间整体逐渐降低. 如图 5(f) 所示, 在 300 K 时 Co 掺杂使得 TiNiCo_xSn 样品的 $\alpha^2\sigma$ 降低, 与 TiNiSn 基体相比降幅平均为 98.8%. 当 $x \geq 0.01$ 时, TiNiCo_xSn 样品的 $\alpha^2\sigma$ 无明显变化. 在 823 K 时, $\alpha^2\sigma$ 呈线性减小的变化趋势, 其中平均降幅约为 16.8%.

为了更好地表征样品的载流子传输特性, 利用测量得到的 Seebeck 系数和电导, 计算得到了 TiNiCo_xSn 样品的加权迁移率 (μ_w)^[49], 见图 6(a), (b). μ_w 的计算公式为^[49]

$$\mu_w = \frac{3h^3\sigma}{8\pi e(2m_e k_B T)^{3/2}} \left[\frac{\exp\left(\frac{|\alpha|}{k_B/e} - 2\right)}{1 + \exp\left(-5\frac{|\alpha|}{k_B/e} - 1\right)} + \frac{\frac{3}{\pi^2} \frac{|\alpha|}{k_B/e}}{1 + \exp\left(5\frac{|\alpha|}{k_B/e} - 1\right)} \right], \quad (2)$$

式中, k_B 是玻尔兹曼常数, e 是电子电荷量, h 是普朗克常数, m_e 是电子质量, 是态密度有效质量.

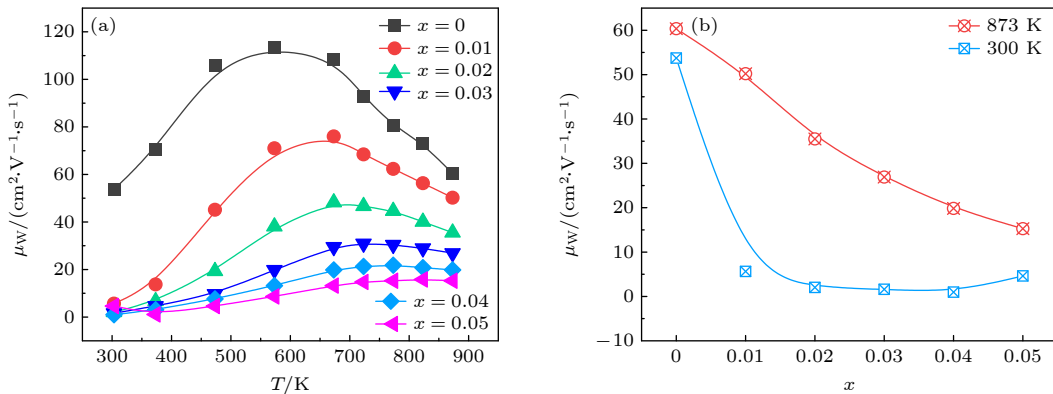


图 6 TiNiCo_xSn 样品加权迁移率 μ_w 随温度 (a) 与掺杂量 x (b) 的变化关系

Fig. 6. Relation of weighted mobility μ_w with temperature (a) and doping amount x (b) of TiNiCo_xSn samples.

如图 6(a) 所示, 在 300 K 时 Co 掺杂显著降低了 TiNiCo_xSn 样品的 μ_w . 当掺杂量 $0 \leq x \leq 0.03$, 温度为 300—700 K 时, TiNiCo_xSn 样品的 μ_w 随温度升高而逐渐增大, 其中 TiNiSn 样品在 570 K 时达到 $113.3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 的最大值, 在 700—900 K 间的 μ_w 呈现随温度的升高而逐渐减小的趋势. 当掺杂量 $0.04 \leq x \leq 0.05$ 时, μ_w 在 300—900 K 间随温度升高而逐渐增大. 如图 6(b) 所示, 在 300 K 时 Co 的掺杂作用下显著降低 TiNiCo_xSn 样品的 μ_w , 当掺杂量 $0.01 \leq x \leq 0.05$ 时, μ_w 缓慢减小, 最终减小至 $0 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 左右. 在 823 K 时, TiNiCo_xSn 样品的 μ_w 随 x 的增大表现出线性减小的变化趋势, 平均降幅为 16.8%. 由于在 Co 掺杂作用下, Co 取代 Ni 位形成了 $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ 相, 此外样品中还存在其他非常少量的 Ti_6Sn_5 等杂相, 这使得相间散射增强, 进而降低载流子输运性能.

图 7 为 TiNiCo_xSn 样品的载流子浓度 n_H 和载流子迁移率 μ_H . 300 K 时, n_H 随着 Co 掺杂量的增大显著增大, 其中 $\text{TiNiCo}_{0.05}\text{Sn}$ 的最大 n_H 为 $49.6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 但随着 Co 的掺杂 TiNiCo_xSn 样品的 μ_H 显著降低, 在 300 K 时, TiNiSn 样品达到最大 μ_H 为 $10.7 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 当掺杂量 $x \geq 0.01$ 时, μ_H 在 $1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 上下浮动. 300 K 时, n_H 随着 Co 掺杂量的增大显著增大, 其中 $\text{TiNiCo}_{0.05}\text{Sn}$ 的最大 n_H 为 $5.46 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 这表明 Co 掺杂能够增大 TiNiCo_xSn 样品中的载流子浓度, 减小载流子迁移率. TiNiCo_xSn 样品在 Co 掺杂作用下形成少量 Ti_6Sn_5 等其他杂相, 相间散射增强, 这使得 μ_H 降低. 电导率 σ 是 n_H 和 μ_H 共同作用的结果, 在图 7

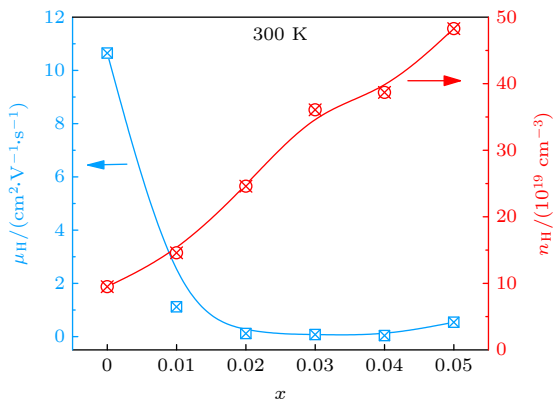


图 7 TiNiCo_xSn 样品的载流子浓度 n_H 和载流子迁移率 μ_H
Fig. 7. Hall carrier concentrations (n_H) and carrier mobilities (μ_H) of TiNiCo_xSn samples.

中 n_H 和 μ_H 随 x 的变化存在竞争关系, 在 300 K 时 σ 随着 Co 掺杂量 x 的增大而略微降低. 当温度升高时, TiNiCo_xSn 样品在高温条件下有大量的电子被激发, 载流子浓度增大使得电导率温度升高而逐渐增大.

3.3 磁性能

图 8 为 TiNiCo_xSn 样品在室温条件下的磁性能. 从图 8(a) 的磁滞回线可以看出, TiNiCo_xSn 样品均呈现为开口的倒“S”形曲线, 这表明样品是由抗磁性的 TiNiSn 相和铁磁性的杂质相组成的. 随着 Co 掺杂量的增大, 其抗磁性逐渐减弱, 铁磁性逐渐增强. 把 TiNiSn 基体的抗磁性剥离, 可以得到铁磁性杂质相的磁滞回线, 见图 8(b), TiNiCo_xSn 样品的磁化强度在 $\pm 10^4 \text{ Oe}$ 范围内呈线性增长, 表现出铁磁性, 其中的铁磁性源于 Ti_6Sn_5 相和 $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ 杂质相^[50], 且在 10^4 Oe 时样品的磁化强度基本饱和, 最大饱和磁化强度为 0.073 emu/g . 图 8(c) 为图 8(a) 在磁场 $-500 \sim 500 \text{ Oe}$ 间的局部放大图, 样品的最大矫顽力为 300 Oe . 如图 8(d) 所示, 随着 x 的增大, TiNiCo_xSn 样品的饱和磁化强度逐渐增强, 表现出线性增大的趋势. 用于掺杂的 Co 的最大饱和磁化强度为 161 emu/g , TiNiCo_xSn 样品中具有磁性相主要为 Ti_6Sn_5 相和 $\text{TiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Sn}$ 相, 其中 Ti_6Sn_5 相的居里温度在 $T_c = 140 \text{ K}$ 左右, 在室温条件下处于顺磁状态^[50]. 用于掺杂的磁性 Co 元素的最大饱和磁化强度为 161 emu/g , 但 TiNiCo_xSn 样品的最大饱和磁化强度仅为 0.073 emu/g , 这表明其铁磁性非常微弱, 可能来源于微量的未知的磁性物质 (从 XRD 和 SEM 均未观察到), 对电输运性能影响非常小. 随着 Co 掺杂下析出的 Ti_6Sn_5 相逐渐增多 (图 2), 使得载流子散射效果增强, 最终载流子迁移率逐渐降低, 电输运性能的逐渐下降.

3.4 热输运性能和 ZT 值

图 9(a), (b) 描述了 TiNiCo_xSn 样品的总热导率 (κ_{tot}) 随温度和 x 的变化曲线. 如图 9(a) 所示, κ_{tot} 随温度 (T) 的增大呈现先减小后增大的变化趋势, 其中 TiNiCo_xSn ($x = 0 \sim 0.01$) 样品的 κ_{tot} 在 300—600 K 间随 T 升高而降低, 在 600—900 K 间, κ_{tot} 随 T 的升高而增大. TiNiCo_xSn ($x = 0.02 \sim 0.05$) 样品的 κ_{tot} 在 300—500 K 间随 T 的升高而

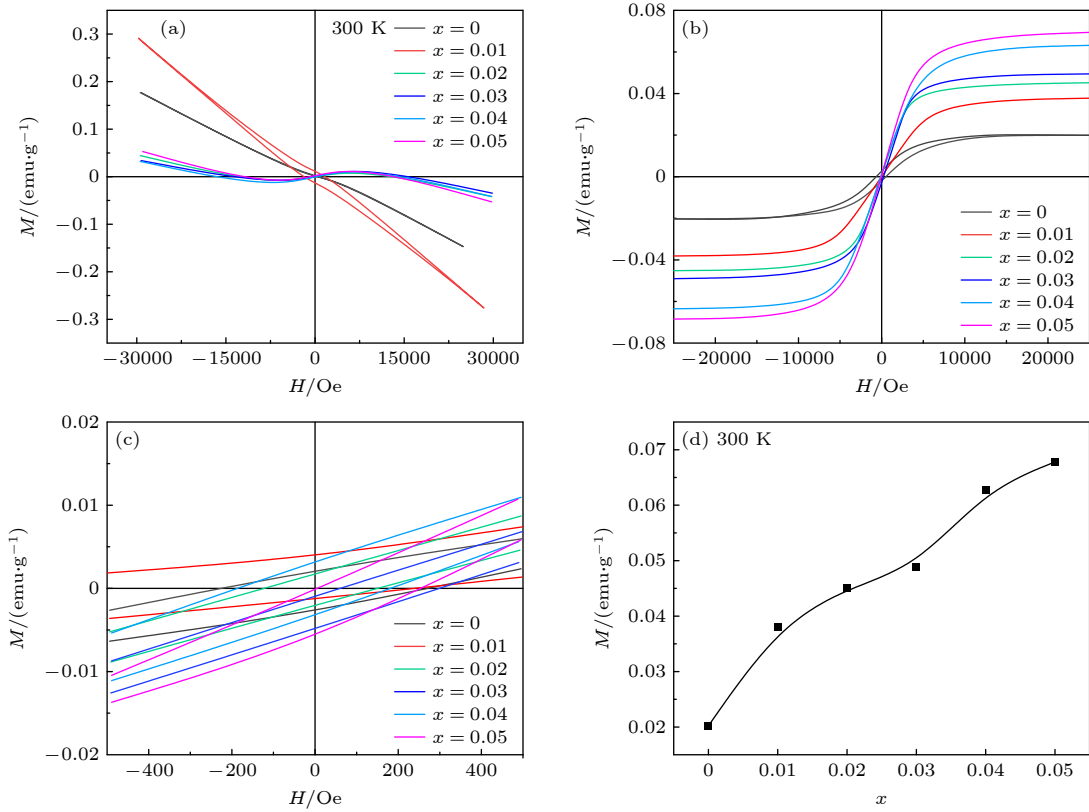


图 8 (a) TiNiCo_xSn 样品在室温下磁化强度随磁场的变化关系; (b) TiNiCo_xSn 样品的铁磁性; (c) 零点附近局部放大图; (d) 最大饱和磁化强度随掺杂量的关系

Fig. 8. (a) Room temperature M - H curves of TiNiCo _{x} Sn samples, (b) the ferromagnetic signals of TiNiCo _{x} Sn samples, (c) the enlarged M - H curves near zero point; (d) relation of saturation magnetization with doping amount x .

减小, 在 500—900 K 间随 T 的升高而增大. 其中 TiNiSn 基体的 κ_{tot} 与 Katayama 等^[43] 报道的 κ_{tot} 相比, 最大降幅约为 50.7%, 因此, 熔体旋甩快淬能够有效降低热导率. 此外, 随着 Co 掺杂量 x 的增大, TiNiCo _{x} Sn 样品的 κ_{tot} 明显降低, 在 300—700 K 间 κ_{tot} 降幅最大, 最大降幅为 39%, 其中 TiNiCo_{0.05}Sn 在 473 K 时 κ_{tot} 最小值为 3.3 W/(m·K), 较 TiNiSn 基体降低 38.6%, 这表明在中低温区少量 Co 掺杂能够有效降低 κ_{tot} . 图 9(b) 中 TiNiCo _{x} Sn 样品在 300 K 时 κ_{tot} 随 x 的增大而逐渐降低, 当 $0 \leq x \leq 0.03$ 时 κ_{tot} 平均降幅为 13%, 随着 x 增大 κ_{tot} 的降低幅度逐渐平缓. 873 K 条件下, 随 x 的增大 κ_{tot} 在 5.5 W/(m·K) 上下波动.

图 9(c), (d) 为 TiNiCo _{x} Sn 样品的电子热导率 (κ_e) 随温度和 x 的变化曲线. 电子热导率 (κ_e) 可以根据 Wiedemann-Franz 定律 ($\kappa_e = \sigma LT$) 计算得到, 其中 L 为 Lorenz 数^[51]. 所有样品的 L 值都是基于 SPB 模型估算得出的, L 值^[51] 的计算表达式为

$$L = \frac{k_B^2}{e^2} \left[\frac{r + 7/2}{r + 3/2} \frac{F_{r+5/2}(\eta)}{F_{r+1/2}(\eta)} - \left(\frac{r + 5/2}{r + 3/2} \right)^2 \frac{F_{r+3/2}^2(\eta)}{F_{r+1/2}^2(\eta)} \right]. \quad (3)$$

如图 9(c) 所示, TiNiCo _{x} Sn 样品的 κ_e 随温度的升高而逐渐增大, 在 300—600 K 温度间内 κ_e 随温度升高变化较为平缓, 呈线性增长; 在 600—900 K 温度间 κ_e 随温度升高快速增大. 其中 TiNiSn 基体的 κ_e 与 Katayama 等^[43] 报道的 κ_e 相比略有提升, 增幅约为 9.8%. 此外, 随着 Co 掺杂量 x 的增大, TiNiCo _{x} Sn 样品的 κ_e 逐渐降低, 其中 TiNiCo_{0.05}Sn 在 300 K 时达到最低值为 0.067 W/(m·K), 最大降幅为 33.8%. 图 9(d) 中 TiNiCo _{x} Sn 样品在 300 K 时, 随 x 的增大 κ_e 在 0.15 W/(m·K) 上下浮动, 室温条件下 Co 掺杂对 κ_e 影响较小. 在 873 K 时, κ_e 随 x 的增大逐渐降低平均降幅为 18.08%.

图 9(e), (f) 给出了 TiNiCo _{x} Sn 样品的晶格热导率 (κ_l) 随温度和 x 的变化曲线. κ_{tot} 是由 κ_e 和 κ_l 共同组成的, 其中 κ_l 在 κ_{tot} 中的占比在 82% 以

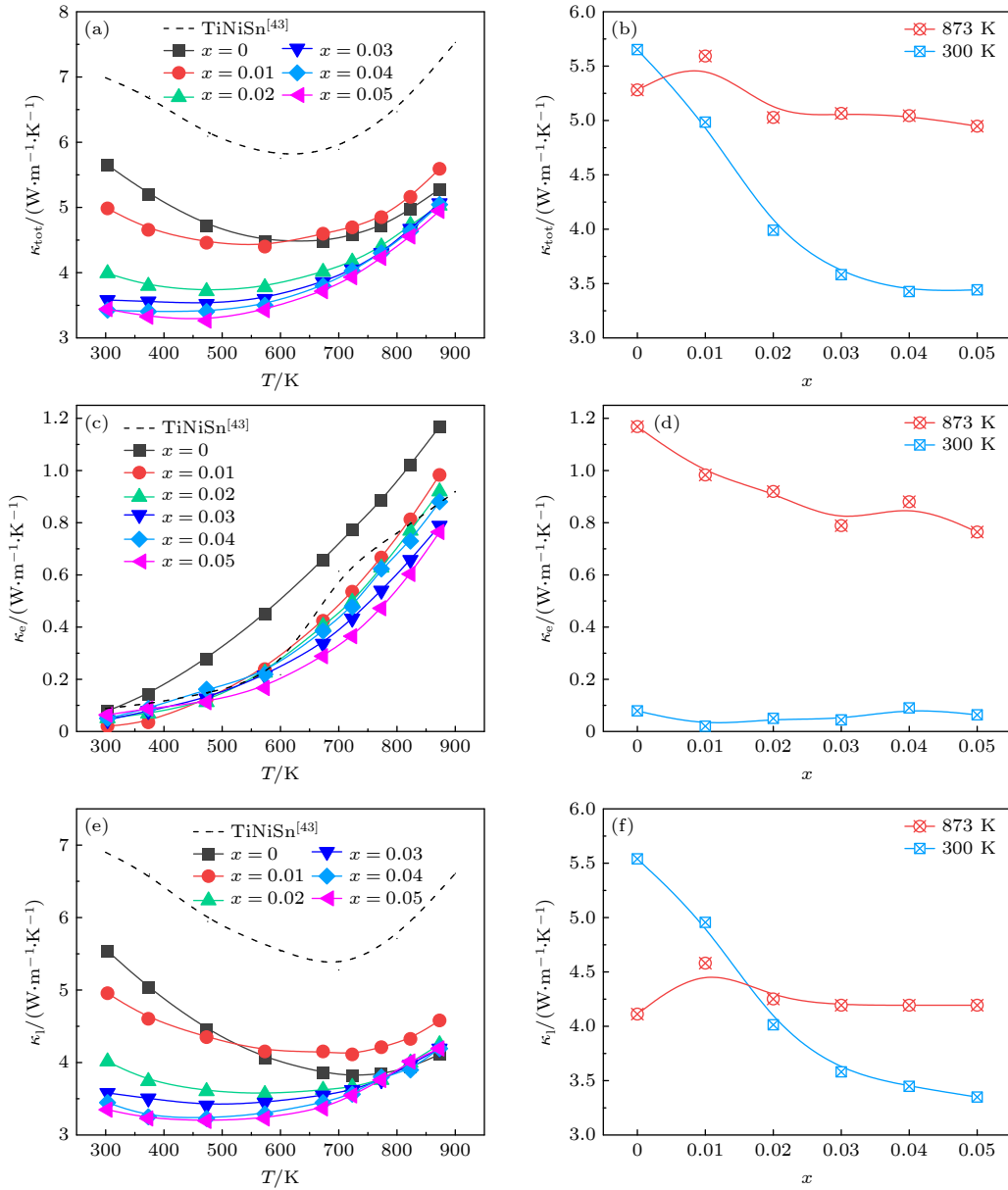


图 9 (a) 热导率 κ_{tot} 随温度变化的关系; (b) κ_{tot} 随掺杂量 x 的变化关系; (c) 电子热导率 κ_e 随温度的变化关系; (d) κ_e 随掺杂量 x 的变化关系; (e) 晶格热导率 κ_l 随温度的变化关系; (f) κ_l 随掺杂量 x 的变化关系

Fig. 9. (a) Thermal conductivities κ_{tot} as a function of temperature; (b) κ_{tot} as a function of doping amount x ; (c) electronic thermal conductivities κ_e as a function of temperature; (d) κ_e as a function of doping amount x ; (e) lattice thermal conductivities κ_l as a function of temperature; (f) dependence of κ_l on doping amount x .

上, 并且 κ_l 具有非常明显的独立性, 因此降低 κ_l 能够有效实现总热导率的目的. 图 9(e) 所示, TiNiCo_xSn ($x = 0-0.01$) 样品的 κ_l 在 300—700 K 间随温度上升而快速减小, 在 700—900 K 间随温度的上升而增大; TiNiCo_xSn ($x = 0.02-0.05$) 样品的 κ_l 在 300—600 K 间随温度上升而缓慢减小, 在 600—900 K 间随温度的上升成线性增大. 其中 TiNiSn 基体的 κ_l 与 Katayama 等^[43] 报道的 κ_l 相比平均降幅约为 14.4%^[43], $\text{TiNiCo}_{0.05}\text{Sn}$ 在 500 K 时 κ_l 达到最低值为 3.19 W/(m·K), 与 TiNiSn 基

体相比最大降幅为 39.3%, 因此 Co 掺杂能够显著降低 TiNiCo_xSn ($x = 0.02-0.05$) 样品的 κ_l . 图 9(f) 所示, 在 300 K, $0 \leq x \leq 0.03$ 时, κ_l 呈线性降低趋势, 平均降幅为 15.6%, 当 $x \geq 0.03$ 时, κ_l 减小趋势较为平缓; 在 873 K 时, κ_l 在 4.36 W/(m·K) 上下浮动. 利用 Debye-Callaway 模型评估热导率的晶格分量 κ_l , 计算公式如下^[52,53]:

$$\kappa_l(T) = \frac{k_B}{2\pi^2} \left(\frac{k_B T}{\hbar} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \tau_p(\omega) \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} d\omega, \quad (4)$$

式中, \hbar 和 k_B 分别为简化后的普朗克常数与玻尔兹曼常数, τ_p 为声子弛豫时间, 能够反映两次连续散射的平均时间和. 此外, 总声子弛豫时间 [52,53] 可以表示为

$$\tau_p^{-1} = \tau_U^{-1} + \tau_N^{-1} + \tau_B^{-1} + \tau_0^{-1}, \quad (5)$$

其中 τ_U^{-1} , τ_N^{-1} , τ_B^{-1} 和 τ_0^{-1} 分别表示括 Umklapp 声子-声子散射 (U 散射)、正常声子-声子散射 (N 散射)、晶界散射 (B 散射) 和其他散射机制.

采用熔体旋甩工艺制备 TiNiCo_xSn 样品能够得到纳米晶粒, 在图 3 中可以看到薄带上晶粒的尺寸在 Co 掺杂条件下进一步减小, 除此之外, 在 TiNiCo_xSn 样品的背散射图 (图 2) 中能够观察到少量其他杂相, 这使得晶界散射效果增强, 因此 B 散射, U 散射和 N 散射是降低晶格热导率的主要原因. 随着温度的升高, 晶格振动加剧, 声学声子散射逐渐加强且占主导地位, 在高温条件下晶格热导率变化趋于平缓.

为了评定熔体旋甩制备 Co 掺杂 TiNiCo_xSn 样品的热电性能, 我们计算了其 ZT 值. 图 10(a) 为 TiNiCo_xSn 样品的 ZT 值随温度和掺杂量 x 的变化关系. 在 300—900 K 温度区间内, TiNiCo_xSn 样品的 ZT 值随温度的升高而增大, 其中 TiNiSn 样品在 823 K 时获得最大 ZT 值为 0.48, 较电弧熔炼的块体 TiNiSn 提升了 45.5% [43]. 在 823 K 时 TiNiSn 样品的 ZT 值随 x 的增大呈现出线性降低, 平均降幅约为 26.6%. σ 和 α 均随着 Co 掺杂量的增大逐渐降低, 其中析出的 Ti_6Sn_5 杂质相析出, 对载流子的散射效果增强使得 σ 逐渐降低, 除此之外, TiNiCo_xSn 样品发生由 n 型向 p 型的转变, $|\alpha|$ 的逐渐减小, 使得功率因子 $\alpha^2\sigma$ 快速下降, 这是电性能降低的主要原因. 总热导率的降低是电子热导率与晶格热导率共同作用的, 其中电导率的降低促使电子热导率降低, 纳米晶和晶界散射使得晶格热导率逐渐变小, 实现总热导率显著下降的目的. 但电输运性能 ($\alpha^2\sigma$) 的恶化幅度大于热导率 (κ_{tot}) 的降低幅度, ZT 值明显减小, 因此 Co 掺杂不利于提升 TiNiCo_xSn 样品的热电性能.

如图 10(b) 所示, TiNiSn 的最大 ZT 值与其他 HHs 工作 [54–58] 基体材料的最大 ZT 值相比均具有较好的优势. 熔体旋甩结合 SPS 的制备工艺制备的 TiNiSn 材料在工作温度区间内的最大 ZT 值为 0.48, 与块体 TiNiSn 相比平均提升 40% 以上,

与已知的高温 HHs 基体材料相比, 本文处于较为优秀的水平, 也证明了采用熔体旋甩结合 SPS 的制备工艺能够有效提升 TiNiSn 材料的热电性能.

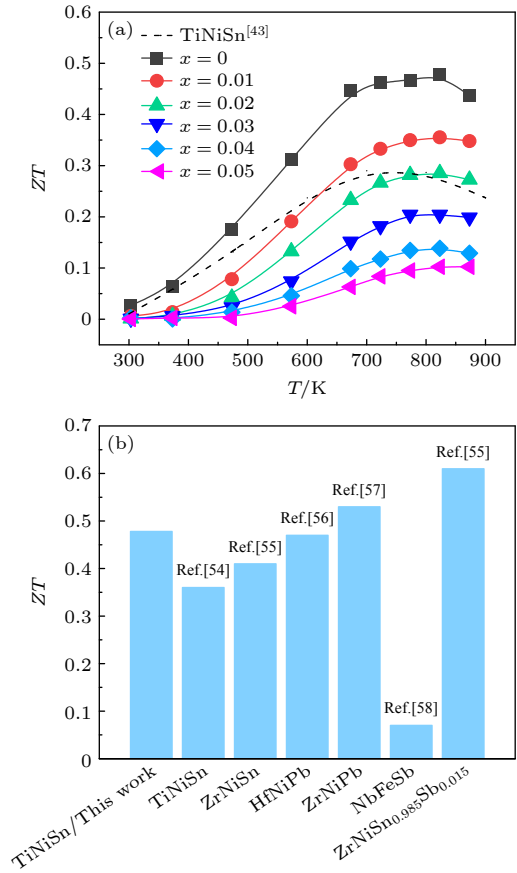


图 10 (a) TiNiCo_xSn 样品的 ZT 随温度的变化关系; (b) TiNiSn 样品的 ZT 值与其他工作的对比 [54–58]

Fig. 10. (a) Relation of ZT of TiNiCo_xSn samples with the temperature; (b) comparison of ZT value of TiNiSn samples in this work with other works [54–58].

4 结 论

熔融旋甩及 SPS 烧结工艺能够直接获得纯度较高且具有纳米晶粒的 TiNiCo_xSn 样品. 其 TiNiSn 基体的热导率明显低于块体材料的热导率, 平均降幅约为 17.8%. TiNiCo_xSn 样品的热导率与 TiNiSn 基体相比有显著降低, 最大降幅为 38.9%, 其中晶格热导率最低值为 $3.19 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 最大降幅 42.6%, 较电弧熔炼的块体 TiNiSn 最大降幅约为 51.7%, 因此熔体旋甩工艺和 Co 掺杂能够显著降低热导率. Co 元素掺杂导致 TiNiCo_xSn 样品出现 n/p 转变, 电输运性能劣化, 功率因子随 Co 掺杂量 x 的增大而逐渐下降. M - H 曲线表明样品是由抗磁性

的 TiNiSn 相和铁磁性的杂质相组成的. 在 Co 掺杂下 TiNiCo_xSn 样品的抗磁性逐渐降低, 铁磁性逐渐增强, 随着 Co 掺杂量 x 的增大最大饱和磁化强度逐渐增大. TiNiSn 样品在 700 K 获得了最大功率因子, 约为 29.56 W/(m·K²), 最终在 900 K 获得最大 ZT 值为 0.48, 较电弧熔炼的块体 TiNiSn 提升了 45.5%.

参考文献

- [1] Yang S G, Lin X, He J S, Zhai L J, Cheng L, Lü M H, Liu H X, Zhang Y, Sun Z G 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 228401 (in Chinese) [杨士冠, 林鑫, 何俊松, 翟立军, 程林, 吕明豪, 刘虹霞, 张艳, 孙志刚 2023 物理学报 **72** 228401]
- [2] Luo F, Zhu C, Wang J, He X, Yang Z, Ke S, Zhang Y, Liu H, Sun Z G 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 45503
- [3] Ma S F, Li C C, Wei P, Zhu W T, Nie X L, Sang X H, Zhang Q J, Zhao W Y 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 4816
- [4] Shi L, Chen J, Zhang G, Li B 2012 *Phys. Lett. A* **376** 978
- [5] Ouyang Y, Zhang Z, Li D, Chen J, Zhang G 2019 *Ann. Phys. Berlin* **531** 4
- [6] He J, Hu Y X, Li D F, Chen J 2021 *Nano Res.* **15** 3804
- [7] Xiao F, Hangarter C, Yoo B, Rheem Y, Lee K H, Myung N V 2008 *Electrochimica Acta* **53** 8103
- [8] Jiang B B, Wang W, Liu S X, Wang Y, Wang C F, Chen Y N, Xie L, Huang M Y, He J Q 2022 *Science* **377** 208
- [9] Gelbstein Y, Rosenberg Y, Sadia Y, Dariel M P 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 13126
- [10] Komisarchik G, Gelbstein Y, Fuks D 2017 *Intermetallics* **89** 16
- [11] Liu H T, Sun Q, Zhong Y, Deng Q, Gan L, Lü F L, Shi X L, Chen Z G, Ang R 2022 *Nano Energy* **91** 106706
- [12] Pochet P, Caliste D 2012 *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **15** 675
- [13] Khan M R, Gopidi H R, Wlazio M, Malvi O I 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 1962
- [14] Kaller M, Fuks D, Gelbstein Y 2017 *J. Alloy Compd.* **729** 446
- [15] Chauhan N S, Bathula S, Vishwakarma A, Bhardwaj R, Gahtori B, Kumar A, Dhar A 2018 *ACS Appl. Energy Mater.* **1** 757
- [16] Lim W Y S, Zhang D, Duran S S F, Tan X Y, Tan C K I, Xu J, Suwardi A 2021 *Front Mater.* **8** 745
- [17] Wang J, Luo F, Zhu C, Wang J, He X, Zhang Y, Liu H, Sun Z G 2023 *J. Mater. Chem.* **11** 4056
- [18] Zhu C, Wang J, Zhu X Q, Zhang S, Xu F, Luo F, Wang J F, Zhang Y, Liu H X, Sun Z G 2023 *J. Mater. Chem. A* **11** 1268
- [19] Chen S Q, Wang J, Yang Z, Zhu C, Luo F, Zhu X Q, Xu F, Wang J F, Zhang Y, Liu H X, Sun Z G 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 068401 (in Chinese) [陈树权, 王剑, 杨振, 朱璨, 罗丰, 祝鑫强, 徐峰, 王嘉赋, 张艳, 刘虹霞, 孙志刚 2023 物理学报 **72** 068401]
- [20] Santos R, Yamini S A, Dou S X 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 3328
- [21] Berry T, Fu C, Auffermann G, Fecher G H, Schnelle W, Serrano-Sanchez F, Yue Y, Liang H, Felser C 2017 *Chem. Mater.* **29** 7042
- [22] Downie R, Maclaren D, Bos J W 2014 *J. Mater. Chem. A* **2** 6107
- [23] Sanad M F, Shalan A E, Abdellatif S O, Serea E S A, Adly M S, Ahsan M A 2020 *Top Curr. Chem.* **378** 48
- [24] Wang J, Zhu C, Luo F, Wang J F, He X, Zhang Y, Liu H X, Sun Z G 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 8105
- [25] Lü W Y, Liu W D, Li M, Hong M, Guo K, Luo J, Xing J, Sun Q, Xu S, Zou J 2022 *Chem. Eng. J.* **446** 137278
- [26] Hu B, Shi X L, Zou J, Chen Z G 2022 *Chem. Eng. J.* **437** 135268
- [27] Liu H X, Zhang S, Zhang Y, Zong S T, Li W, Zhu C, Luo F, Wang J, Sun Z G 2022 *ACS Appl. Energy Mater.* **5** 15093
- [28] Zhu T J, Liu Y T, Fu C G, Heremans J P, Snyder J G, Zhao X B 2017 *Adv. Mater.* **29** 1605884
- [29] Van Du N, Nam W H, Cho J Y, Binh N V, Huy P T, Tuan D A, Shin W H, Lee S 2021 *J. Alloy Compd.* **886** 161293
- [30] Pei Y Z, Shi X Y, Lalonde A, Wang H, Chen L D, Snyder G J 2011 *Nature* **473** 66
- [31] Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan Y C, Minnich A, Yu B, Yan X, Wang D Z, Muto A, Vashaee D, Chen X Y, Liu J M, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z F 2008 *Science* **320** 634
- [32] Zhao L D, Tan G J, Hao S Q, He J Q, Pei Y L, Chi H, Wang H, Gong S K, Xu H B, Dravid V P, Uher C, Snyder G J, Wolverton C, Kanatzidis M G 2016 *Science* **351** 141
- [33] Hohl H, Ramirez A P, Goldmann C, Ernst G, Wölfling B, Bucher E 1999 *J. Phys. Condens. Mat.* **11** 1697
- [34] Chauhan N S, Raghuvanshi P R, Tyagi K, Johari K K, Tyagi L, Gahtori B, Bathula S, Bhattacharya A, Mahanti S D, Singh V N 2020 *J. Phys. Condens. Mat.* **124** 8584
- [35] Shutoh N, Sakurada S 2005 *J. Alloy Compd.* **389** 204
- [36] Cho J, Park T, Bae K W, Kim H S, Choi S M, Kim S I, Kim S W 2021 *Materials* **14** 4029
- [37] He J S, Shen Y C, Zhai L J, Luo F, Zhang Y, Liu H X, Hu J F, Sun Z G 2024 *J. Alloy Compd.* **975** 172808
- [38] Wang J F, Luo F, Zhu C, Zhang S, Yang Z, Wang J F, He X, Zhang Y, Sun Z G 2022 *J. Appl. Phys.* **132** 135103
- [39] Dresselhaus M S, Chen G, Tang M Y, Yang R, Lee H, Wang D, Ren Z F, Fleurial J P, Gogna P 2007 *Adv. Mater.* **19** 1043
- [40] Dresselhaus M, Chen G, Ren Z F, Dresselhaus G, Henry A, Fleurial J P 2009 *JOM* **61** 86
- [41] Yang J, Yip H L, Jen A K Y 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 549
- [42] Kim K S, Kim Y M, Mun H, Kim J, Park J, Borisevich A Y, Lee K H, Kim S W 2017 *Adv. Mater.* **29** 1702091
- [43] Katayama T, Kim S W, Kimura Y, Mishima Y 2003 *J. Electron. Mater.* **32** 1160
- [44] Li C C, Zhao W Y, Zhang Q J 2022 *Sci. Bull.* **67** 891
- [45] Zhao W Y, Liu Z Y, Sun Z G, Zhang Q J, Wei P, Mu X, Zhou H Y, Li C C, Ma S F, He D Q, Ji P X, Zhu W T, Nie X L, Su X L, Tang X F, Shen B G, Dong X L, Yang J H, Liu Y, Shi J 2017 *Nature* **549** 247
- [46] 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
- [47] Romaka V, Stadnyk Y V, Fruchart D, Dominuk T, Romaka L, Rogl P, Goryn A M 2009 *Semiconductors* **43** 1124
- [48] Luo F 2023 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Wuhan University of Technology) (in Chinese) [罗丰 2023 博士学位论文 (武汉: 武汉理工大学)]
- [49] An D C, Wang J J, Zhang J, Zhai X, Kang Z P, Fan W H, Yan J, Liu Y Q, Lu L, Jia C L, Wuttig M, Cojocaru-Miréddin O, Chen S P, Wang W X, Snyder G J, Yu Y 2021 *Energy Environ. Sci.* **14** 5469
- [50] Drymiotis F, Lashley J C, Fisk Z, Peterson E, Nakatsuji S 2003 *Philos. Mag.* **83** 3169
- [51] Kim H S, Gibbs Z M, Tang Y L, Wang H, Snyder G J 2015 *APL Mater.* **3** 041506
- [52] Baranovskiy A, Harush M, Amouyal Y 2019 *Adv. Theor. Simul.* **2** 54

- [53] Chi H, Liu W, Sun K, Su X L, Wang G Y, Lošt'ák P, Kucek V, Drašar Č, Uher C 2013 *Phys. Rev. B* **88** 045202
- [54] Lkhagvasuren E, Fu C, Fecher G H, Auffermann G, Kreiner G, Schnelle W, Felser C 2017 *J. Phys. D Appl. Phys.* **50** 425502
- [55] Gong B, Li Y, Liu F S, Zhu J X, Wang X, Ao W Q, Zhang C H, Li J Q, Xie H P, Zhu T J 2019 *ACS Appl. Mater. Interface* **11** 13397
- [56] Mao J, Zhou J, Zhu H, Liu Z, Zhang H, He R, Chen G, Ren Z F 2017 *Chem. Mater.* **29** 14
- [57] Yan J X, Liu F S, Ma G H, Gong B, Zhu J X, Wang X, Ao W Q, Zhang C H, Li Y, Li J Q 2018 *Scripta Mater.* **157** 129
- [58] Liu Y T, Xie H H, Fu C G, Snyder G J, Zhao X B, Zhu T J 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 22716

Thermoelectric properties of Co doped TiNiCo_xSn alloys fabricated by melt spinning*

He Jun-Song¹⁾²⁾ Luo Feng³⁾ Wang Jian⁴⁾ Yang Shi-Guan¹⁾²⁾
 Zhai Li-Jun¹⁾²⁾ Cheng Lin¹⁾²⁾ Liu Hong-Xia¹⁾²⁾ Zhang Yan¹⁾²⁾
 Li Yan-Li³⁾ Sun Zhi-Gang^{1)2)3)†} Hu Ji-Fan^{1)2)‡}

1) (College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

2) (Shanxi Key Laboratory of Magnetoelectric Functional Materials and Application,
 Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China)

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

4) (Hubei Longzhong Laboratory, Xiangyang Demonstration Zone of Wuhan University of Technology, Xiangyang 441000, China)

(Received 17 January 2024; revised manuscript received 1 March 2024)

Abstract

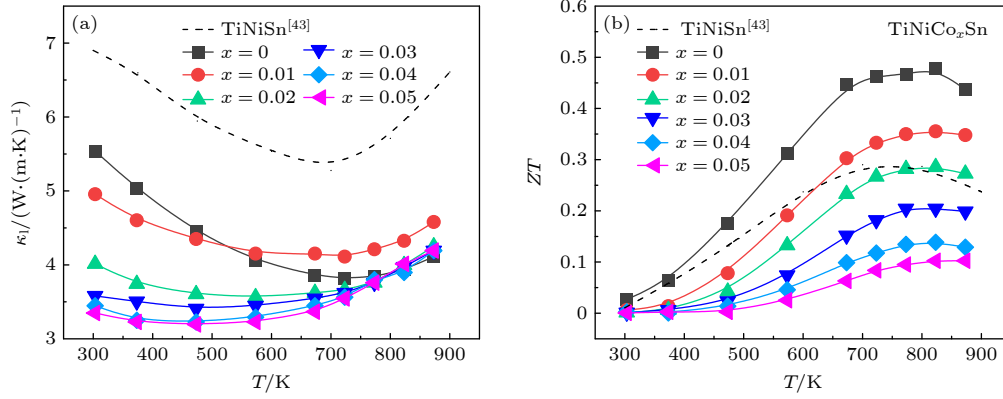
Although TiNiSn -based half-Heusler thermoelectric materials obtain high power factors, their high lattice thermal conductivity greatly hinders the improvement of thermoelectric properties. In this work, TiNiCo_xSn ($x = 0-0.05$) samples are prepared by melt spinning combined with spark plasma sintering method, and their phase, microstructure and thermoelectric properties are studied. The XRD results show that the main phase of all samples is TiNiSn phase, and no any other impurity phases are found, indicating that the high purity single phase can be prepared by rapid quenching process combined with SPS process. In the solidification process, the large cooling rate (10^5-10^6 K/s) is conducive to obtaining the uniform nanocrystalline structure. The grains are closely packed, with grain sizes in a range of 200–600 nm. The grain sizes decrease to 50–400 nm for the Co-doping samples, which indicates that Co doping can reduce the grain size. For the $x = 0$ sample, the thermal conductivity of the rapid quenching sample is significantly lower than that of bulk sample, with an average decrease of about 17.8%. Compared with the TiNiSn matrix, the Co-doping sample has the thermal conductivity that decreases significantly, and the maximum decrease can reach about 38.9%. The minimum value of lattice thermal conductivity of TiNiCo_xSn samples is 3.19 W/(m·K). Therefore, Co doping can significantly reduce the κ_l values of TiNiCo_xSn ($x = 0.01-0.05$) samples. With the increase of Co doping amount

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12174297, 12204342), the Basic Research Program of Shanxi Province, China (Grant Nos. 202103021224283, 202203021212323), the Scientific Research Start-up Fund of Taiyuan University of Science and Technology (Grant Nos. 20222015, 20222002), the Outstanding Doctoral Award Program for Working in Shanxi Province (Grant Nos. 20222039, 20222040), and the Science and Technology Innovation Project of Higher Education Institutions in Shanxi Province, China (Grant No. 2022L288).

† Corresponding author. E-mail: sun_zg@whut.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: 2019064@tyust.edu.cn

x , n/p transition is observed in the TiNiCo_xSn samples, resulting in gradually reducing the conductivity and the power factor, and finally deteriorating the electrical transport performance, of which, the TiNiSn sample obtains the highest power factor of $29.56 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$ at 700 K. The ZT value decreases with the Co doping amount x increasing, and the maximum ZT value of TiNiSn sample at 900 K is 0.48. This work shows that the thermal conductivity of TiNiSn can be effectively reduced by using the melt spinning process and magnetic Co doping.



Keywords: TiNiSn , thermoelectric materials, melt spinning, half-Heusler

PACS: 72.25.Dc, 42.70.Nq, 81.65.-b, 72.25.Dc

DOI: [10.7498/aps.73.20240112](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240112)

熔融旋甩制备Co掺杂TiNiCo_xSn合金的热电性能

何俊松 罗丰 王剑 杨士冠 翟立军 程林 刘虹霞 张艳 李艳丽 孙志刚 胡季帆

Thermoelectric properties of Co doped TiNiCo_xSn alloys fabricated by melt spinning

He Jun-Song Luo Feng Wang Jian Yang Shi-Guan Zhai Li-Jun Cheng Lin Liu Hong-Xia Zhang Yan Li Yan-Li Sun Zhi-Gang Hu Ji-Fan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 107201 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240112

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240112>

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-In-Cu共掺杂优化SnTe基材料的热电性能

Mn-In-Cu co-doping to optimize thermoelectric properties of SnTe-based materials

物理学报. 2021, 70(15): 157401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202020>

Cu_{1.8x}Sb_xS热电材料的相结构与电热输运性能

Phase structure and thermoelectric properties of Cu_{1.8x}Sb_xS thermoelectric material

物理学报. 2021, 70(12): 128401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201852>

MAX及其衍生MXene相碳化物的热电性能及展望

Thermoelectric properties and prospects of MAX phases and derived MXene phases

物理学报. 2021, 70(20): 206501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211050>

氧化铟/聚(3,4-乙烯二氧噻吩)复合材料的微结构及其热电性能研究

Microstructure and thermoelectric properties of In₂O₃/poly(3, 4-ethylenedioxythiophene) composites

物理学报. 2018, 67(19): 197201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180382>

二维共价键子结构Zintl相热电材料研究及进展

Research progress of two-dimensional covalent bond substructure Zintl phase thermoelectric materials

物理学报. 2021, 70(20): 207304 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211010>

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>