

# 悬浮熔炼制备 Half-Heusler 合金 $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$ 及其热电性能

姜广宇, 徐 绩, 赵 波, 蔚 翠, 朱铁军, 赵新兵

(浙江大学 硅材料国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘 要:** 采用悬浮熔炼法合成了  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 基 Half-Heusler 热电材料, X 射线衍射结果表明所制备合金为单相。相对于常规方法, 悬浮熔炼显著缩短了制备 Half-Heusler 合金的时间。同时研究了 Ti 取代及不同热压条件对材料热电性能的影响。结果表明:  $ZrNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  合金进行 A 位取代可降低材料的热导率, 而不会明显影响其热电性能。致密度可以影响材料的热电性能, 适当的热压条件可以使合金的 ZT 值达到最大, 约为 0.45。

**关键词:** Half-Heusler 合金; 热电材料; 悬浮熔炼; 热电性能

中图分类号: TG146.1<sup>+</sup>5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)10-1831-04

近年来, 随着环境和能源问题的日益凸显, 新能源材料的研究受到人们的普遍重视。热电半导体材料作为其中重要的组成部分, 逐渐成为材料科学研究的热点之一。热电材料利用热电效应可实现热与电的相互转换, 即温差发电和固态制冷, 具有无噪音、低污染、寿命长以及易于维护等一系列优点。但热电材料的低转化效率限制了其大规模商业化应用, 因此近年来的研究主要集中在开发新型高效热电材料和利用纳米技术改善已有材料的热电性能。

材料综合热电性能通常用无量纲热电优值  $ZT$  表示,  $ZT = T\alpha^2\sigma/\kappa$ , 这里  $T$  是工作温度,  $\alpha$  是 Seebeck 系数,  $\sigma$  是电导率,  $\kappa$  是热导率。式中分子称为功率因子, 是载流子浓度的函数。良好的热电材料要求有较高的功率因子和低热导率, 以达到高的热电优值<sup>[1~6]</sup>。

通式为  $ANiSn$  ( $A=Ti, Zr, Hf$ ) 的 Half-Heusler 合金是一种新型热电材料, 其具有立方  $MgAgAs$  晶体结构, 空间群为  $F43m$ <sup>[7]</sup>。 $ANiSn$  基 Half-Heusler 合金是一种窄禁带半导体材料, 一般具有低的电阻率 (约  $1 \times 10^{-4} \Omega \cdot m$ ) 和高的 Seebeck 系数 (约  $200 \mu V/K$ ), 但同时也具有较高的热导率 (室温下  $10 W/mK$ )。所以, 在保持良好的电性能的基础上降低热导率, 是  $ANiSn$  基合金亟需解决的一个问题。

Uher 等<sup>[8]</sup>发现在 Sn 位掺杂 0.5%~1% 的 Sb 后,  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}NiSn$  的电性能得到大幅度改善。Bhattacharya<sup>[9]</sup>对  $TiNiSn$  基合金的 Sb 掺杂研究发现, Sb 的最佳

掺杂在 1%~5% 之间, 其中掺杂 5% 的  $TiNiSn_{0.95}Sb_{0.05}$  室温功率因子达到了  $30 \mu V \cdot K^{-2} \cdot cm^{-1}$ , 在 650 K 时, 甚至达到了  $70 \mu V \cdot K^{-2} \cdot cm^{-1}$ , 是目前已知性能最好的 Half-Heusler 材料之一。A 位原子取代可使热导率大幅降低。Hohl 等<sup>[10]</sup>研究指出: 热导率的降低是 Ti、Zr 和 Hf 等元素原子量不同和形成固溶体所引起的。取代元素的质量波动增加了对声子的散射作用, 降低了晶格热导率。由于 Ti、Zr 和 Hf 是同族元素, 电负性相近, 所以取代后电性能改变很小。 $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.8}Pd_{0.2}Sn_{0.99}Sb_{0.01}$  在 800 K 的 ZT 值达到 0.8, 是目前此类 Half-Heusler 化合物得到的最大 ZT 值。

目前, 在合成  $ANiSn$  基 Half-Heusler 合金时多采用固相反应法、电弧熔炼法和粉末冶金法, 并结合热压技术制备致密块体<sup>[11~13]</sup>。为了获得均匀的单相组织, 都需经过较长时间 (5~7 d) 的退火过程, 增加了材料的制备成本和工艺复杂性。本研究采用悬浮熔炼法在短时间内 (几分钟) 快速合成了单相  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  基热电材料, 并探索不同 Zr/Ti 比例以及热压条件对合金热电性能的影响。

## 1 实 验

将 Zr (99.99%)、Ti (99.999%)、Ni (99.999%)、Sn (99.9%)、Sb (99.999%) 按  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 相应的化学计量比称重, 其中 Sb 过量 3% 以平衡其挥发造成的损失。将原料混合后放入水冷

收稿日期: 2008-09-18

基金项目: 国家“863”计划 (2007AA03Z234); “973”计划 (2007CB607502); 国家自然科学基金 (50601022 和 50731006)

作者简介: 姜广宇, 男, 1986 年生, 浙江大学材料系, 浙江 杭州 310027, 电话: 0571-87932285, E-mail: 05clkxjgy@163.com; 通讯作者: 朱铁军, 电话: 0571-87952181, E-mail: zhutj@zju.edu.cn

铜坩埚, 进行真空悬浮熔炼, 时间约为 3 min。每个样品熔炼 2 次, 以保证产物成分的均匀性。熔炼样品含有较多微裂纹, 因此将熔炼产物磨粉热压得到直径 12.7 mm 的圆片, 用以测量热电性能。热压条件及样品相对密度见表 1。

采用 Rigaku-D/MAX-2250PC 型粉末 X 射线衍射仪对晶体结构进行分析(Cu K $\alpha$  射线, 波长为 0.154 06 nm)。采用计算机控制的电学性能装置测量样品的 Seebeck 系数和电导率, 测量 Seebeck 系数时通过辅助加热器在样品两端产生 5 K 温差, 电导率采用直流四探针法测量。样品的热扩散系数  $D$  及比热  $C_p$  采用激光闪射法 (Netzsch LFA457) 测量, 热导率通过公式  $\kappa = \rho DC_p$  计算得到, 其中  $\rho$  为样品的密度。

## 2 结果与讨论

图 1 为悬浮熔炼  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 铸锭的 XRD 图谱。可以看到, 所有的衍射峰都对应于立方结构的 Half-Heusler 合金, 证明悬浮熔炼方法能有效地制备单相  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  系列 Half-Heusler 合金, 并显著缩短制备时间。在悬浮熔炼过程中, 原料在相斥的电磁力作用下悬浮起来, 大大减少了坩埚材料的污染, 强磁力搅拌也有利于成分的均匀性。

图 2 为热压  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 合金的电导率, 其中包括  $x = 0.5$  和  $x = 0$  的合金在不同热压条件下的电导率。样品的电导率随温度的升高而降低, 表现出半导体的特性。 $x = 0.5$  和  $x = 0$  的两组样品比较, 相同的热压条件下,  $x = 0.5$  样品的电导率均高于  $x = 0$  的样品, 反映出 Ti 取代使 ZrNiSn 基合金的电导率有所增加。比较相同热压条件下不同 Ti、Zr 比例的样品, 电导率变化趋势不规律, 这主要应归因于致密度不同。图 3 为  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 合金的 Seebeck 系数随温度的变化关系。可以看到, 合金的 Seebeck 系数为负, 证明合金为 n 型半导体。 $x = 0$  的合金有最高的 Seebeck 系数(约

表 1  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 合金的热压条件与相对密度

Table 1 Hot-press conditions and the relative densities of  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  alloy ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ )

Composition	Hot-press conditions	Relative density/%
$x=0$	70 MPa, 2.0 h, 1073 K	85.3
$x=0$	80 MPa, 2.5 h, 1073 K	86.2
$x=0.15$	80 MPa, 2.5 h, 1073 K	81.9
$x=0.25$	80 MPa, 2.5 h, 1073 K	83.0
$x=0.5$	70 MPa, 2.0 h, 1073 K	85.3
$x=0.5$	80 MPa, 2.5 h, 1073 K	93.1

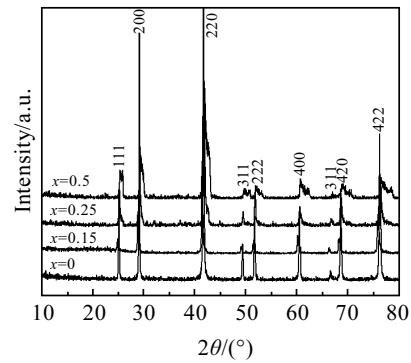


图 1 悬浮熔炼  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 合金的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  alloy ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ )

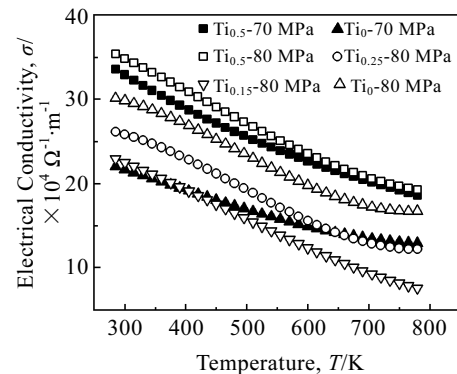


图 2  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 合金的电导率随温度的变化

Fig.2 Temperature dependency of electrical conductivity for  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  alloy ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ )

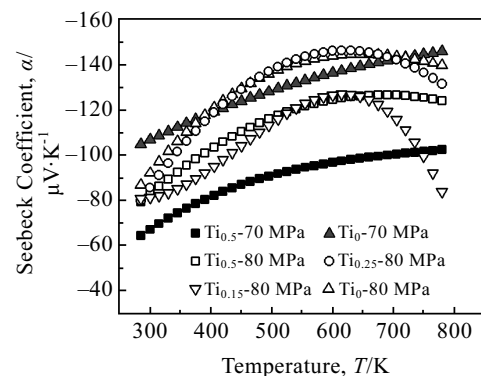


图 3  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 合金的 Seebeck 系数与温度的关系

Fig.3 Temperature dependency of Seebeck coefficients for  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  alloy ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ )

$150 \mu V \cdot K^{-1}$ )。 $x = 0.25$  的合金在中温范围内具有较高的 Seebeck 系数。

图 4 为  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  合金的功率因子。功率因子最高的为  $x = 0$  的合金在 80 MPa 热压的样品，在 500 K 左右达到最大值（约  $4.5 \times 10^{-3} \text{ W/m}$ ）。高致密度样品（80 MPa）的功率因子要明显高于低致密度样品的功率因子。Zr 和 Ti 属于同族元素，具有相近的电负性，故二者置换并不会对电性能造成很大的影响<sup>[10]</sup>。相比之下，热压条件不同，热压后样品的致密度的高低，造成的电性能差异，是影响合金功率因子的重要因素。

合金的热导率如图 5 所示。从总体来看，Ti 的加入降低了合金的热导率。对同一成分，不同热压条件的样品来说，低致密度的样品热导率要明显低于高致密度样品的热导率。热导率一般表达式如下<sup>[14]</sup>： $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ 。  $\kappa_e$  和  $\kappa_L$  分别代表电子热导率和晶格热导率。Zr 与 Ti 的固溶，产生了质量差，导致原子结合力的改变，进而降低声子热导率；不同热压条件得到的样品致密度不同，低致密度的样品其结构内部孔隙、缺陷等较

多，从而加大了对声子的散射作用，使样品的热导率下降。

图 6 为  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 合金的无量纲优值。可以看到， $x = 0.25$  合金的  $ZT$  值在中低温下很好，在 615 K 左右达到峰值为 0.45。 $x = 0.5$  和  $x = 0$  的高致密度样品的  $ZT$  值相差不大，随温度的升高而增加， $x = 0.5$  的样品在 730 K 左右达到最大值 0.45， $x = 0$  的样品在 780 K 左右达到最大值 0.45。 $x = 0.5$  和  $x = 0$  的同一种成分，不同热压条件得到的样品，高致密度样品的  $ZT$  值高于低致密度的样品。因此，尽管低致密度合金的热性能很优越，但致密度不高导致了其电性能的损失，总体  $ZT$  值不高。

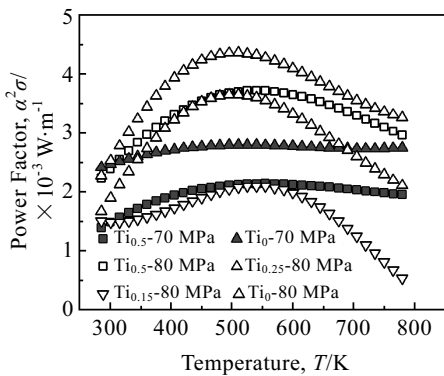


图 4  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 合金的功率因子与温度的关系

Fig.4 Temperature dependency of power factor for  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  alloy ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ )

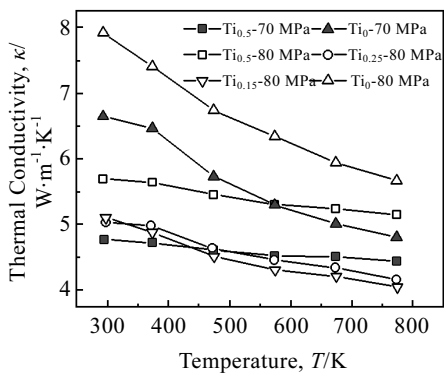


图 5  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 合金的热导率与温度的关系

Fig.5 Temperature dependency of thermal conductivity for  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  alloy ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ )

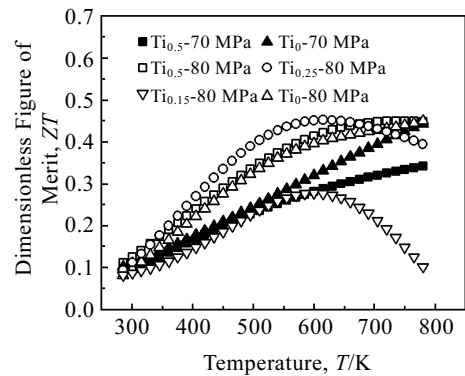


图 6  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 合金的无量纲常数与温度的关系

Fig.6 Temperature dependencies of dimensionless figure of merit  $ZT$  for  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  alloy ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ )

### 3 结 论

1) 采用真空悬浮熔炼的方法制备单相  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x = 0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) 化合物，可以大大缩短制备 Half-Heusler 热电材料的时间。

2) 在相同热压条件下，Ti 取代 Zr 在增加材料电导率的同时，降低了热导率。低致密度样品具有较低的热导率，但由于其电导率也较低，导致较高致密度样品的  $ZT$  值高于低致密度的样品

3)  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  基合金的最大  $ZT$  值约为 0.45。

#### 参考文献 References

[1] Sales B C, Mandrus D, Williams R K. *Science*[J], 1996, 272: 1325  
 [2] Tritt T M. *Science*[J], 1999, 283: 804  
 [3] DiSalvo F J. *Science*[J], 1999, 285: 703  
 [4] Chung D, Hogan T. *Science*[J], 2000, 287: 1024

- [5] Majumdar Arun. *Science*[J], 2004, 303: 777
- [6] Lyeo Ho Ki. *Science*[J], 2004, 303: 816
- [7] Huang Xiangyang(黄向阳), Xu Zheng(徐政), Cheng Lidong(陈立东). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 2004, 19: 1
- [8] Uher C, Yang J, Hu S *et al. Phys Rev B*[J], 1999, 59: 8615
- [9] Bhattacharya S, Pope A L, Littleton R T *et al. Appl Phys Lett*[J], 2000, 77: 2476
- [10] Hohl H, Ramirez A P, Goldmann C *et al. J Phys Condens Matter*[J], 1999, 11: 1697
- [11] Gilman P S, Benjamin J S. *Ann Rev Mater Sci*[J], 1983, 13: 279
- [12] Hellstern E, Schultz L. *Appl Phys Lett*[J], 1986, 48: 124
- [13] Bhattacharya S, Tritt T M. *Appl Phys Lett*[J], 2002, 81: 43
- [14] Snyder G J, Toberer E S. *Nat Mater*[J], 2008, 7: 105

## Suspension Melting Preparation of $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$ Half-Heusler Alloy and Its Thermoelectric Properties

Jiang Guangyu, Xu Ji, Zhao Bo, Yu Cui, Zhu Tiejun, Zhao Xinbing

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:**  $Zr_{1-x}Ti_xNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  ( $x=0, 0.15, 0.25, 0.5$ ) based Half-Heusler thermoelectric materials were synthesized by suspension melting. X-ray diffraction results show that the obtained alloy was single phase compound. Compared with conventional melting methods, the suspension melting markedly reduced the preparation duration. Meanwhile the effects of Ti substitution and different hot-pressing conditions on thermoelectric properties of the materials were also studied. Results show that the Ti substitution for the A site of  $ZrNiSn_{0.975}Sb_{0.025}$  can reduce the thermal conductivity but does not affect its thermoelectric properties obviously. The density can affect the thermoelectric properties. Proper hot-pressing condition can make  $ZT$  values reach the maximum of about 0.45.

**Key words:** Half-Heusler alloy; thermoelectric material; suspension melting; thermoelectric properties

---

Biography: Jiang Guangyu, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, Tel: 0086-571-87932285, E-mail: 05clxjgy@163.com; Corresponding Author: Zhu Tiejun, Tel: 0086-571-87952181, E-mail: zhutj@zju.edu.cn