

# 快速凝固法制备 ZrNiSn 基 Half-Heusler 热电材料的微结构

蔚 翠, 朱铁军, 肖 凯, 金 吉, 沈俊杰, 杨胜辉, 赵新兵

(浙江大学 材料系 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

**摘 要:** 通过悬浮熔炼的方法制备了 half-Heusler 热电材料 Zr(Hf)NiSn(Sb)合金, 并进一步通过快速凝固来细化晶粒, 通过放电等离子烧结制备块材并测试其热电性能. X 射线衍射分析表明获得了单相 Half-Heusler 化合物. 扫描电子显微观察发现, 快速凝固后的样品晶粒尺寸在 500nm 左右, 放电等离子烧结后晶粒尺寸并未明显长大. 同时观察到在晶粒的表面还分布了很多几十纳米尺寸的小晶粒. 快速凝固的样品与熔炼样品相比具有较高的电导率及载流子浓度, 据此推断在快速凝固过程中产生的纳米晶粒应为金属相. 快速凝固后的样品晶界散射增多, 因而具有较低的晶格热导率.

**关 键 词:** ZrNiSn; 快速凝固; 晶粒尺寸; 微结构

中图分类号: TB381

文献标识码: A

## Microstructure of ZrNiSn-base Half-Heusler Thermoelectric Materials Prepared by Melt-spinning

YU Cui, ZHU Tie-Jun, XIAO Kai, JIN Ji, SHEN Jun-Jie, YANG Sheng-Hui, ZHAO Xin-Bing

(State Key Laboratory of Silicon Materials, Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Thermoelectric materials Zr(Hf)NiSn(Sb) alloys were prepared by levitation melting followed by melt-spinning to refine the microstructure, and then consolidated by spark plasma sintering for the property measurements. XRD analysis showed that the half-Heusler phases were obtained. The microstructures of the melt spun thin ribbons were studied by the scanning electron microscope and transmission electron microscope. The thin ribbons were in the size of a few hundreds nanometers which didn't grow too much during the sintering process. Nanocrystals were found in the crystal grains. The carrier concentration increased for the melt-spinning samples compared with the levitation melting samples, indicating that the nanocrystals were metallic. The increasing boundary scattering after melt-spinning made the lattice thermal conductivity decrease.

**Key words:** ZrNiSn; rapid solidification; grain sizes; microstructure

热电材料是一种能够实现电能与热能之间直接相互转换的半导体功能材料. 由热电材料制作的温差发电和制冷器件具有无污染、无噪声、易于维护、安全可靠等优点, 在工业余热发电、航天、微电子及制冷等领域具有广泛的应用. Half-Heusler 化合物作为一种新型高性能中温区热电材料, 近年来引起

了研究者的极大关注<sup>[1]</sup>.

通式为 MNiSn(M = Ti, Zr, Hf)的化合物在目前已知的 Half-Heusler 合金中具有最好的热电性能, 其具有立方 MgAgAs 晶体结构, 空间群为 F43m<sup>[2-4]</sup>. 该化合物具有较大的 Seebeck 系数(室温  $\alpha \sim -200 \mu\text{V/K}$ )、适中的电导率(室温  $\sigma \sim 1 \times 10^4 \text{ S/m}$ ), 但

收稿日期: 2009-10-14, 收到修改稿日期: 2009-12-24

基金项目: 国家基础研究项目(2007CB607502); 国家“863”研究计划(2007AA03Z234); 国家自然科学基金(50731006); 教育部博士点基金(20060335126)

作者简介: 蔚 翠(1983-), 女, 博士研究生. E-mail: yucui1@163.com

通讯联系人: 赵新兵, 教授. E-mail: zhaoxb@zju.edu.cn

较大的热导率(室温 $\kappa \sim 10\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ )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, 主要包括制备合金固熔体, 添加纳米颗粒以及细化晶粒等方法<sup>[1, 3-7]</sup>. 其中细化晶粒被视为一种有效的降低热导率的方法, Bhattacharya 等<sup>[5]</sup>认为, Half-Heusler 合金的晶粒尺寸在  $10\mu\text{m}$  以下时, 晶粒尺寸的减小将有效降低合金的晶格热导率, 平均晶粒尺寸从  $10\mu\text{m}$  降低至  $4\mu\text{m}$  时, TiNiSn 样品的晶格热导率从  $10\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  降低到  $4\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ . 熔体甩带法(甩带法)快速凝固技术是在比常规工艺过程快得多的冷却速率(如  $105\text{K/s}$ )或大得多的过冷度(可达几十至几百 K)下, 合金以极快的凝固速率(常大于  $10\text{cm/s}$ )由液态转变为固态的过程, 近年来也被应用于制备 Half-Heusler 热电化合物<sup>[8-10]</sup>, 以达到细化晶粒, 进而降低材料的热导率, 提高  $ZT$  值的目的. 本工作将对 ZrNiSn 基 Half-Heusler 化合物甩带后的薄带及烧结后的块状样品的显微结构进行研究.

## 1 实验

高纯 Zr(99.99%), Hf(99.99%), Ni(99.999%), Sn(99.999%), Sb(99.999%)按相应的化学计量比配料后放入悬浮熔炼炉内熔炼得到铸锭. 取出部分铸锭放入单铜棍甩带机内进行甩带, 其中原料装入石英管内, 石英管的底端开口为  $1.0\text{mm}$ ; 铜棍的直径为  $250\text{mm}$ , 转速为  $3500\text{r/min}$ . 甩带后得到的薄带及悬浮熔炼的铸锭研磨后进行放电等离子体烧结( $830^\circ\text{C}$ ,  $65\text{MPa}$ ,  $15\text{min}$ )得到直径  $12.7\text{mm}$  的圆片进行性能测试. 更多的制备细节可以在其它文献中找到<sup>[10-11]</sup>.

采用 RigakuD/MAX-2550PC 型粉末 X 射线衍射仪(XRD)对晶体进行结构分析( $\text{CuK}\alpha$  射线, 波长为  $0.15406\text{nm}$ ). 采用 Hitachi S-4800 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察甩带薄片形貌. 透射电镜采用日本 JEOL 公司的 JEM-2010 TEM 观察烧结样品的形貌; 采用直流四探针法测量电导率. 室温的 Hall 系数  $R_H$  测量采用四探针法在 Quantum Design PPMS-9T 上测量, 磁场强度从  $+4\text{T}$  变到  $-4\text{T}$ . 载流子浓度  $n$  通过  $n = -(1/eR_H)$  计算得到. 采用德国耐驰公司生产的 Netzsch LFA-457 激光热导仪测量样品的热导率.

## 2 结果和讨论

图 1 为 ZrNiSn 基 Half-Heusler 合金悬浮熔炼铸

锭及快速凝固薄带的粉末 XRD 图谱. 从图中可以看出, 悬浮熔炼及快凝后的样品均为立方  $\text{MgAgAs}$  型晶体结构<sup>[2-4]</sup>, 为 Half-Heusler 纯相.

图 2 为 ZrNiSn 合金快速凝固薄带及放电等离子烧结样品的扫描电镜照片. 图 2(a)、(b)和(c)为快速凝固得到的薄片贴辊面(a)和自由面(b)及(c)的电镜照片. 从图 2(a)可以看到薄片贴辊面的晶粒尺寸一般在  $500\text{nm}$  左右, 比文献[11]报道的  $100\text{nm}$  的晶粒尺寸偏大. 从图 2(b)可以看到薄片自由面的晶粒尺寸为微米量级, 大部分晶粒尺寸小于  $5\mu\text{m}$ . 图 2(c)为图 2(b)的放大图, 从图中可以明显看到在大晶粒的表面分布了很多纳米晶粒, 尺寸一般小于  $100\text{nm}$ . 图 2(a)中也有一些这样的纳米晶粒存在. 研究发现在一些快速凝固

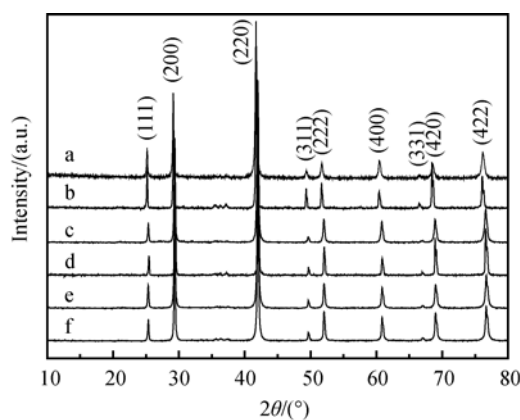


图 1 悬浮熔炼铸锭及快速凝固后样品的粉末 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the Melt-spinning (MS) and Levitation melting (LM) Hf(Zr)NiSn alloys  
(a) MS-ZrNiSn; (b) LM-ZrNiSn; (c) MS-Hf<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>NiSn<sub>0.98</sub>Sb<sub>0.02</sub>; (d) LM-Hf<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>NiSn<sub>0.98</sub>Sb<sub>0.02</sub>; (e) MS-HfNiSn; (f) LM-HfNiSn

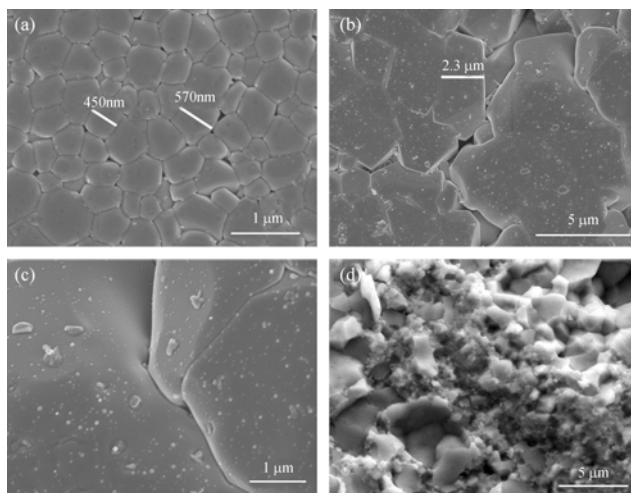


图 2 ZrNiSn 快速凝固薄带及放电等离子烧结样品的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM images for the ZrNiSn alloy

(a) Copper-touch surface of the rapidly solidified thin ribbons; (b), (c) Free surface of the rapidly solidified thin ribbons; (d) The fracture surfaces of sintered sample

的薄带中可以观察到很多这样的纳米晶粒, 在有些薄带中却很少或者不能观察到. 因此, 可以初步认为这些纳米晶粒的形成与样品的成分没有直接的关系, 而是与融化状态的样品快速凝固过程中冷却速率、样品与铜棍接触的位置等有关. 图 2(d)为快速凝固磨粉烧结后的块状样品断面照片. 烧结后样品的晶粒尺寸与薄带的晶粒尺寸相差不大, 在烧结过程中晶粒尺寸长大不明显. 快凝薄带的贴辊面与自由面晶粒尺寸从几百纳米到几微米变化, 因此烧结后样品的晶粒尺寸也存在微米级晶区和几百纳米晶区, 在图 2(d)中可以明显看到.

图 3 为 HfNiSn 快速凝固后烧结样品的 TEM 照片. 从图 3(a)也可以看到样品的晶粒尺寸为几百纳米. 同时也可以看到在晶粒中有一些小的纳米区域存在(白色圈标注, 图 3(a)和(b)). 图 3(c)和(d)为纳米区域的 HRTEM 图, 能谱分析表明这些纳米晶粒为富 Hf 贫 Sn 相, 但是纳米区域的具体成分和物相很难根据能谱及高分辨来判断. 表 1 中列出了部分 ZrNiSn 基合金的室温电导率及载流子浓度. 从表 1 中可以看出, 相同成分的快速凝固烧结的样品比悬浮熔炼烧结的样品电导率和载流子浓度均增大, 因此推断在快速凝固过程中析出的纳米晶粒应为金属相, 与基体成分不一致.

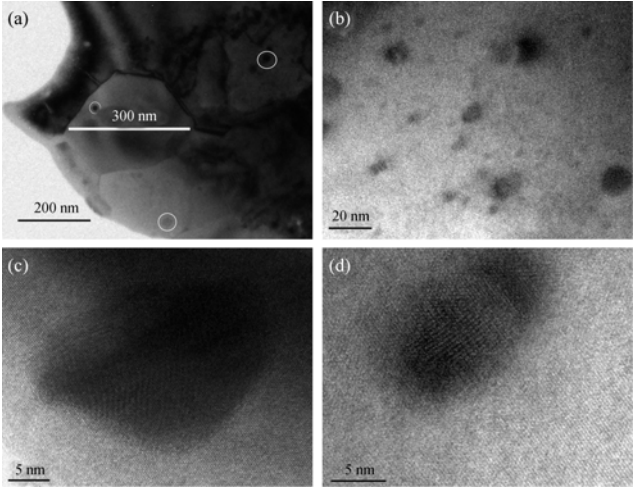


图 3 HfNiSn 快速凝固烧结样品的 TEM 照片(a)和(b)和高分辨 TEM 照片(c)和(d)  
Fig. 3 The TEM (a), (b) and HRTEM (c), (d) images of the sintered HfNiSn sample

图 4 为 HfNiSn 和 ZrNiSn 快速凝固样品与熔炼样品晶格热导率对比. 一般认为总的热导率包含晶格热导率和电子热导率两部分,  $\kappa = \kappa_e + \kappa_L$ . 电子热导率  $\kappa_e$  可以根据 Wiedemann-Franz 定律  $\kappa_e = L_0 \sigma T$  ( $L_0$  为洛伦兹常数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为绝对温度) 计算出来, 精确确定  $\kappa_e$  较困难, 因为  $L_0$  与载流子浓度及温度有关<sup>[12]</sup>. 简并半导体经常取  $L_0$  等于  $2.45 \times 10^{-8} \text{ (W} \cdot \Omega/\text{K}^2)$

表 1 悬浮熔炼及快速凝固烧结 ZrNiSn 基 Half-Heusler 合金样品的室温电导率及通过 Hall 测量计算得到的室温载流子浓度  
Table 1 The electrical conductivity  $\sigma$  and carrier concentration  $n$  of the sintered levitation melting and melt-spinning ZrNiSn-based Half-Heusler samples at room temperature

Composition	Electrical conductivity, $\sigma/(\times 10^4, \text{S} \cdot \text{m}^{-1})$		Carrier concentration, $n/(\times 10^{19}, \text{cm}^{-3})$	
	Levitation melting sample	Melt spinning sample	Levitation melting sample	Melt-spinning sample
HfNiSn	1.03	2.39	5	13
ZrNiSn	1.13	5.37	8	28
Hf <sub>0.25</sub> Zr <sub>0.75</sub> NiSn	1.93	2.92	15	26
Hf <sub>0.50</sub> Zr <sub>0.50</sub> NiSn	1.63	2.41	16	34

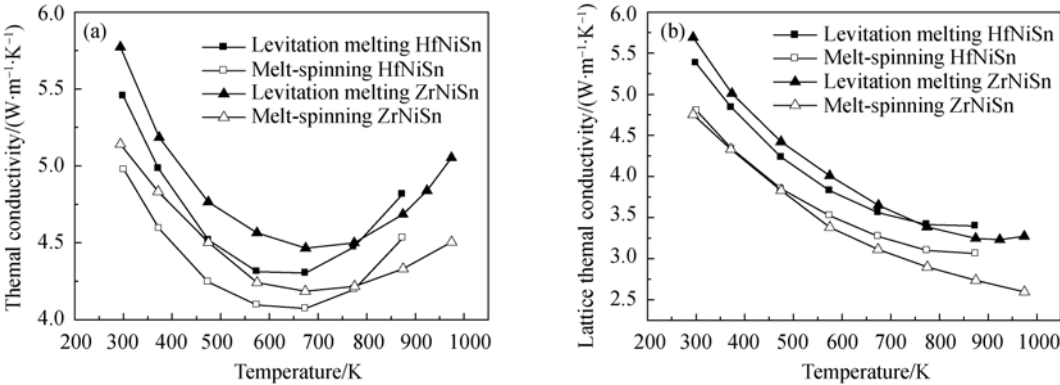


图 4 快速凝固样品与悬浮熔炼样品热导率和晶格热导率对比  
Fig. 4 The thermal conductivity and lattice thermal conductivity of the levitation melting and melt-spinning ZrNiSn-based samples

来估算电子热导率. 从而计算出晶格热导率. 从图 4 中可以看出, 快速凝固烧结的样品与悬浮熔炼后烧结的样品相比具有较低的晶格热导率. 这是因为快速凝固后晶粒细化, 晶界散射增多, 从而降低晶格热导率. 快速凝固是一种较为有效的细化晶粒尺寸的方法, 可应用于制备 Half-Heusler 合金, 降低其热导率, 进而提高其热电性能.

### 3 结论

通过悬浮熔炼的方法制备了 Half-Heusler 半导体热电材料  $\text{Zr}(\text{Hf})\text{NiSn}(\text{Sb})$  合金, 进一步通过快速凝固的方法来细化晶粒. X 射线衍射分析表明制得了 Half-Heusler 化合物. 快速凝固后的样品晶粒尺寸在几百纳米左右, 烧结后的晶粒尺寸并未明显长大. 同时观察到在晶粒的表面还分布了几十纳米尺寸的小晶粒. 因快速凝固的样品具有较高的电导率及载流子浓度, 据此推断在快速凝固过程中产生的纳米晶粒应为金属相. 快速凝固后的样品晶界散射增多, 因而具有较低的晶格热导率.

### 参考文献:

- [1] Uher C, Yang J, Hu S, *et al.* Transport properties of pure and doped  $\text{MNiSn}$  ( $\text{M}=\text{Zr}, \text{Hf}$ ). *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(13): 8615–8621.
- [2] Aliev F G, Kozyrkov V V, Moshchalkov V V, *et al.* Narrow band in the intermetallic compounds  $\text{MNiSn}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$ ). *Z. Phys. B*, 1990, **80**(3): 353–357.
- [3] Hohl H, Ramirez A P, Goldmann C, *et al.* Efficient dopants for  $\text{ZrNiSn}$ -based thermoelectric materials. *J. Phys. Condens. Matter*, 1999, **11**(7): 1697–1709.
- [4] Bhattacharya S, Tritt M T, Xia Y, *et al.* Grain structure effects on the lattice thermal conductivity of Ti-based half-Heusler alloys. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **81**: 43–45.
- [5] Bhattacharya S, Skove M J, Russell M, *et al.* Effect of boundary scattering on the thermal conductivity of TiNiSn-based half-Heusler alloys. *Phys. Rev. B*, 2008, **77**(18): 184203–1–8.
- [6] Sharp J W, Poon S J, Goldsmid H J. Boundary scattering and the thermoelectric figure of merit. *Phys. Stat. Sol. (a)*, 2001, **187**(2): 507–516.
- [7] 刘海强, 唐新峰, 王焜, 等 (LIU Hai-Qiang, *et al.*).  $\text{Ti}_{1-x}(\text{Hf}_{0.919}\text{Zr}_{0.081})_x\text{NiSn}$  的制备及热电性能. 物理学报 (Acta Physica Sinica), 2006, **55**(4): 2003–2007.
- [8] Hasaka M, Morimura T, Sato H, *et al.* Thermoelectric properties of  $\text{Ti}_x(\text{Hf}_y\text{Zr}_{1-y})_{1-x}\text{NiSn}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}$  half-Heusler ribbons. *J. Electron. Mater.*, 2009, **38**(7): 1320–1325.
- [9] Morimura T, Hasaka M, Yoshida S, *et al.* Microstructures and thermoelectric properties of an annealed  $\text{Ti}_{0.5}(\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.5}\text{NiSn}_{0.998}\text{Sb}_{0.002}$  ribbon. *J. Electron. Mater.*, 2009, **38**(7): 1154–1158.
- [10] Yu C, Zhu T J, Xiao K, *et al.* Reduced grain size and improved thermoelectric properties of melt spun (Hf, Zr)NiSn half-Heusler alloys. *J. Electron. Mater.*, 2009, DOI: 10.1007/s11664-009-1032-8.
- [11] Yu C, Zhu T J, Shi R Z, *et al.* High-performance half-Heusler thermoelectric materials  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$  prepared by levitation melting and spark plasma sintering. *Acta Materialia*, 2009, **57**(9): 2757–2764.
- [12] Nolas G S, Sharp J W, Goldsmid H J. Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments. Heidelberg, Germany: Springer, 2001: 76–83.