

## Sb 掺杂对 N 型 half-Heusler 材料热电性能的影响

樊 毅<sup>1,2</sup>, 李小亚<sup>2</sup>, 蒋永锋<sup>1</sup>, 包晔峰<sup>1</sup>

(1. 河海大学 常州校区 机电工程学院, 常州 213022; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所 中国科学院能量转换重点实验室, 上海 200050)

**摘 要:** 研究了 Sb 掺杂对 N 型 half-Heusler 化合物  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03$ ) 热电传输特性的影响。结果显示, 随着 Sb 掺杂量增加, 材料的载流子浓度提高, 电阻率降低, 尤其是低温( $<300\text{ K}$ )电阻率下降显著, 赛贝克系数降低, 且取得最大赛贝克系数的温度向高温端移动, 最大功率因子增加~20%, 材料的热导率增大, 主要是电子热导率提高的贡献, 晶格热导率影响不大; 当 Sb 掺杂量较低时( $x<0.01$ ), 材料的最大热电性能优值  $ZT$  值在 0.77 左右, 掺杂量  $x=0.005$  的样品  $ZT$  值在整个温度区间内最优。

**关 键 词:** N 型 Half-Heusler; Sb 掺杂; 热电传输特性

中图分类号: O482; TN37 文献标识码: A

## Effect of Sb Doping on Thermoelectric Property of N-type Half-Heusler Compounds

FAN Yi<sup>1,2</sup>, LI Xiao-Ya<sup>2</sup>, JIANG Yong-Fen<sup>1</sup>, BAO Ye-Feng<sup>1</sup>

(1. Mechanical and Electrical Engineering Institute, Changzhou Campus Hohai University, Changzhou 213022, China; 2. CAS Key Laboratory for Energy Conversion Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

**Abstract:** The effect of Sb doping on thermoelectric transport properties of N-type half-Heusler compounds  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03$ ) was studied. Results show that with increasing Sb doping amount, the carrier concentration of the samples increases while the electrical resistivity decreases, especially sharply at low temperature range ( $\sim 300\text{ K}$ ). The Seebeck coefficient decreases, and the temperatures at which the Seebeck coefficient reaches climax move to higher ones. Therefore, the power factor increases by  $\sim 20\%$ . The total thermal conductivity increases mainly due to the enhancement of electrical thermal conductivity, the lattice thermal conductivity remains almost unchanged. For the samples with  $x<0.01$ , the maximum  $ZT$  value is about 0.77 at 800 K, and among the samples, the one with  $x=0.005$  performs the best in the whole temperature range.

**Key words:** N-type half-Heusler; Sb doping; thermoelectric transport property

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<sup>[1]</sup>, 在热电制冷、热电发电方面获得了重要的应用, 在工业余热, 特别是汽车尾气废热回收热电发电等方面具有广阔的应用

前景。热电材料的综合热电性能通常用无量纲性能优值  $ZT$  表示,  $ZT=T\alpha^2\sigma/\kappa$ <sup>[2-3]</sup>。Half-Heusler 化合物是一种新型高性能中高温区热电材料, 近年来引起了极大关注。MNiSn( $M=\text{Ti, Zr, Hf}$ )化合物是目前热

收稿日期: 2013-12-12; 收到修改稿日期: 2014-02-07

基金项目: 国家自然科学基金(51372261); 国家基础研究项目(2013CB632504)

National Natural Science Foundation of China (51372261); National Basic Research program of China (2013CB632504)

作者简介: 樊 毅(1988-), 男, 硕士研究生. E-mail: wdfan\_123@126.com

通讯作者: 李小亚, 研究员. E-mail: xyli@mail.sic.ac.cn

电性能最好的 N 型 half-Heusler 热电材料, 具有立方  $\text{MgAgAs}$  晶体结构, 空间群为  $\text{F43m}$ <sup>[4-6]</sup>。利用 M 位 (Ti、Zr、Hf) 等电子合金和 Sn 位 Sb 掺杂是降低  $\text{MnNiSn}$  热导率, 优化电性能, 进一步提高其热电性能的重要途径。研究者对 N 型 half-Heusler 化合物热电材料 Sb 掺杂开展了大量研究, 报道显示: Sb 掺杂量的微小变化就能对 N 型 half-Heusler 体系  $\text{MnNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  (M=Ti、Zr、Hf) 的热电性能产生显著影响<sup>[7-8]</sup>。但是, 文献报道的最佳 Sb 掺杂量相差较大(参见表 1), 并没有统一论, 这与合成制备材料所采用电弧熔炼难以控制 Sb 烧损有关。因此, 有必要采用比较准确控制 Sb 掺杂量的方法, 进一步研究确定 Sb 的最佳掺杂量。本研究采用退火环节掺杂 Sb 的方法, 在  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  体系进行了调节 Sb 掺杂量的研究, 以期获得性能良好的 N 型 half-Heusler 化合物热电材料及其最佳 Sb 掺杂量。

## 1 实验方法

### 1.1 样品制备

Half-Heusler 化合物的熔融合成通常采用电弧熔炼, 电弧熔炼瞬间即可达到三千摄氏度, 而 Sb 的沸点只有  $1750^\circ\text{C}$ , 且蒸汽压高, 很容易挥发, 难以准确控制 Sb 的掺杂量, 因此, 本研究采用熔融后退火过程中加入 Sb 的方法, 以期比较准确地控制 Sb 的掺杂量。用高精度天平(Sartorius BT 25 S, 精度为 0.01 mg)按  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0, 0.002, 0.005, 0.01, 0.02, 0.03$ )化学计量比称量 Zr(3N)、Hf(4N)、Ti(4N)、Ni(4N)、Sn(4N)、Sb(6N)高纯元素, 用电弧熔炼设备(MRF SA-200)将除 Sb 以外的元素熔炼成铸锭, 每个铸锭熔炼 3 次确保成分均匀。将铸锭砸碎研磨成粉, 通过孔径为  $74\ \mu\text{m}$  的目筛, 然后加入设计掺杂量的 Sb 粉体, 继续研磨混合均匀, 再压制成  $\phi 10\ \text{mm}$  的块体, 放入石英管内真空密封。将密封样品放入退

火炉中(Naber-therm R50), 升温到  $750^\circ\text{C}$ , 保温 60 h, 然后淬火冷却。将退火样品取出砸碎研磨过孔径为  $74\ \mu\text{m}$  的目筛。采用放电等离子烧结设备(SPS-2040)将样品粉体烧结成  $\phi 15$  的圆片, 烧结温度  $1020^\circ\text{C}$ , 压力 50 MPa, 保温 4~5 min。

用线切割将  $\phi 15$  的圆片均切割成  $2\ \text{mm}\times 2\ \text{mm}\times 9\ \text{mm}$  的条、 $\phi 10\ \text{mm}\times 2\ \text{mm}$  的圆片及  $1\ \text{mm}\times 1.5\ \text{mm}\times 8\ \text{mm}$  的条, 分别测量材料的室温到高温的电性能和热扩散系数及低温电阻率和霍尔系数。

### 1.2 结构性能表征

采用 X 射线衍射仪(D/max 2550V)测量烧结圆片的 XRD 图谱。采用热电材料电性能测试系统(ZEM-3, ULVAC-RIKO)测量赛贝克系数和电阻率。采用激光热导仪(NETZSCH, LFA457)测量热扩散系数, 阿基米德法测量密度,  $C_p$  采用 Dulong-Petit 模型估算, 并根据  $\kappa=\lambda C_p\rho$  计算材料热导率。采用物理性能测量系统(PPMS, Quantum Design)测量低温电阻率  $1/\sigma$  和霍尔系数  $R_H$ , 并利用  $n=r_H(e R_H)^{-1}$  计算材料的载流子浓度  $n$ , 其中  $r_H$  为霍尔因子, 对声子波散射起支配作用的非简并半导体可取 1 来近似,  $e$  为基本电荷取  $1.6\times 10^{-19}\ \text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

图 1 是 SPS 烧结  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  块体材料样品的 XRD 图谱。可以看到, 所有烧结样品的 XRD 峰可标定为  $\text{F43m}$  空间群, 为 Half-Heusler 的特征峰, 表明各样品均得到了单相 Half-Heusler。

图 2 为  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  样品载流子浓度随温度变化的曲线。由图可见, 未掺杂样品的载流子浓度为  $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$  量级, Sb 掺杂后载流子浓度进

表 1 N 型 Half-Heusler 体系的最佳 Sb 掺杂量  
Table 1 The optimal Sb doping amount in different N-type Half-Heusler systems

| Systems   | Optimal Sb doping amount | Reference |
|---|--------------------------|-----------|
| $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$                  | 0.005–0.010              | [1]       |
| $\text{TiNiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  | 0.01–0.05                | [6]       |
| $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ | 0.002                    | [7]       |
| $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$ | 0.002                    | [8]       |
| $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$                | 0.025                    | [9]       |
| $\text{Hf}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$                  | 0.020                    | [10]      |
| $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$                | 0.010                    | [11]      |

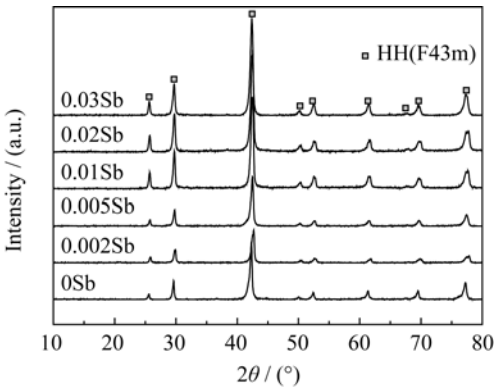


图 1  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0\sim 0.03$ ) SPS 烧结样品的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of the SPSed samples of  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0\sim 0.03$ )

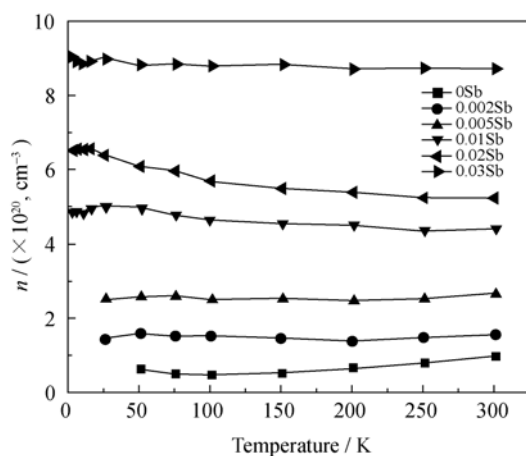


图 2  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0\sim0.03$ ) 样品载流子浓度随温度的变化

Fig. 2 Temperature dependence of carrier concentration for the  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0\sim0.03$ ) samples

入  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  量级范围, 而且随着掺杂量的增加, 载流子浓度相应上升, 在整个掺杂范围内, 载流子浓度没有超过  $10^{21} \text{ cm}^{-3}$  量级, 在  $\sim 300 \text{ K}$  温度范围内随温度变化不明显。

图 3 显示  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  样品电阻率随温度的变化关系。可见, PPMS 测得的低温 ( $\sim 300 \text{ K}$ ) 电阻率数据与 ZEM-3 测得数据 (室温  $\sim 973 \text{ K}$ ) 能够较好地衔接; Sb 掺杂显著降低了样品的电阻率, 尤其是低温 ( $\sim 300 \text{ K}$ ) 电阻率; 低温下, 未掺杂样品电阻率显著高于掺杂样品, 是因为其载流子浓度低于掺杂样品。随着 Sb 掺杂量的提高, 样品电阻率下降明显, 但随着温度的升高, 差别逐渐缩小, 且趋于平缓, 显示出材料从半导体特征向金属特征变化。

图 4 显示  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  样品赛贝克系数随着温度的变化。可见, 塞贝克系数的绝对值

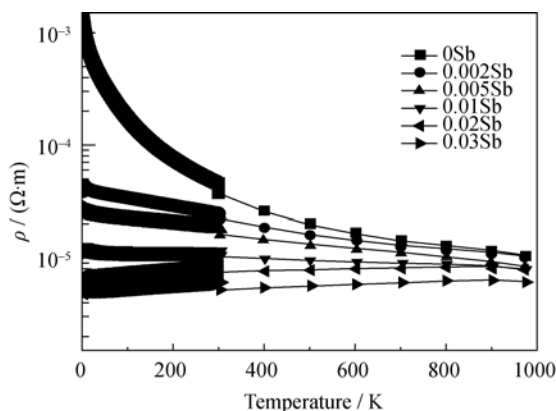


图 3  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0\sim0.03$ ) 样品电阻率随温度的变化

Fig. 3 Temperature dependence of electrical resistivity for the  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0\sim0.03$ ) samples

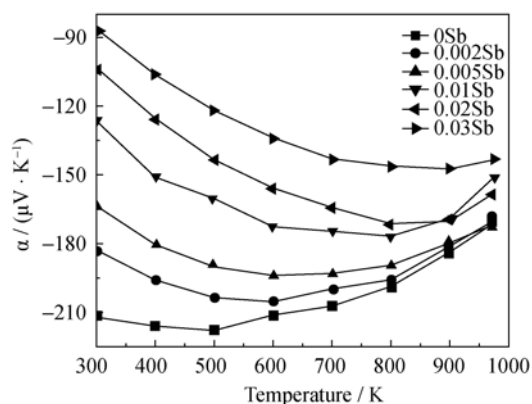


图 4  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0\sim0.03$ ) 样品塞贝克系数随温度的变化

Fig. 4 Temperature dependence of Seebeck coefficients for the  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0\sim0.03$ ) samples

随着 Sb 掺杂量的增加而降低, 最大值由  $x=0$  样品的  $-216 \mu\text{V/K}$  降低到  $x=0.03$  样品的  $-147 \mu\text{V/K}$ , 这是因为赛贝克系数随着载流子浓度升高而降低的缘故<sup>[12]</sup>, 且最大值从  $x=0$  样品出现在  $500 \text{ K}$ , 移动到  $x=0.03$  样品的  $900 \text{ K}$ , 导致高温段的赛贝克系数相差逐渐缩小, Schwall<sup>[8]</sup>、Slade<sup>[9]</sup>等的报道也出现了类似现象。随着温度升高, 越来越多的电子和空穴被激发穿过能带, 由于对赛贝克系数的贡献相反, 导致赛贝克系数的绝对值降低, 赛贝克系数绝对值先增大后减小、出现拐点的现象是半导体化合物典型的行为特征<sup>[13]</sup>; 随着掺杂浓度的增加, 本征激发温度升高<sup>[14]</sup>, 所以赛贝克系数降低的拐点会随着掺杂浓度的增加而上升到较高温度。

综合考虑 Sb 对电性能的影响, 可以用功率因子  $a_2\sigma$  来评价。图 5 为样品功率因子随温度的变化关系。随着 Sb 掺杂量的增加, 功率因子相应增长, 且

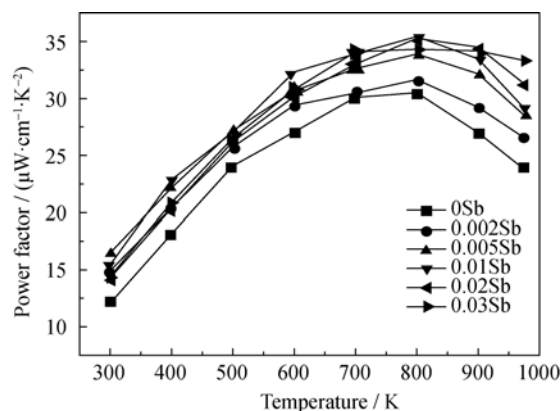


图 5  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0\sim0.03$ ) 样品功率因子随温度的变化

Fig. 5 Temperature dependence of power factor for the  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0\sim0.03$ ) samples

最大值均在 800 K 左右,但是当 Sb 掺杂量达到  $x=0.01$  左右时,再增加掺杂量则会导致塞贝克系数降低的影响大于电导率提高的贡献,使功率因子  $a_2\sigma$  降低。仅从电性能考虑, Sb 的最佳掺杂量应在  $x=0.01$  左右。

一般认为,热电材料总的热导率包括电子热导率和晶格热导率两部分,  $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$ 。电子热导率  $\kappa_e$  可以根据 Wiedemann-Franz 定律  $\kappa_e = L \cdot T \cdot \sigma$  ( $L$  为洛伦兹常数,  $\sigma$  为电导率,  $T$  为热力学温度)计算得到,精确确定  $\kappa_e$  比较困难,因为  $L$  与载流子浓度及温度有关,大多数热电材料载流子通常处于简并与非简并之间,  $L$  取值范围在  $1.8 \sim 2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2$  之间,考虑本材料载流子浓度在  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  左右,并且电阻率显示出金属材料的特征,而金属的洛伦兹常数为  $2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^{2[15]}$ ,所以本研究的洛伦兹常数取该值。图 6(a)为  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  样品热导率随温度的变化。随着 Sb 掺杂量增加,样品的热导率相应提高。将热导率分为电子热导率和晶格热导率来看,如图 6(b)所示,可以发现 Sb 掺杂量不同导致的热导率提高是由于载流子浓度和电导率增加,从而使电子热导率的贡献增加。且随着温度的升高,电子热导率也相应提高,在高温段占据主

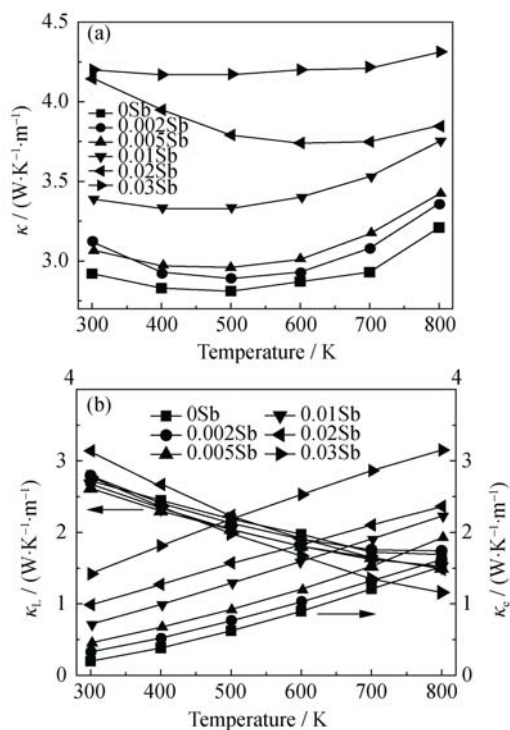


图 6  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0 \sim 0.03$ ) 样品热导率随温度的变化

Fig. 6 Temperature dependence of thermal conductivity for the  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0 \sim 0.03$ ) samples (a) Total thermal conductivity; (b) Lattice and electronic contribution to the total thermal conductivity

导作用,而晶格热导率随着温度升高递减。

Sb 掺杂在一定范围内提高了样品的功率因子,但是同时也提升了热导率,对样品热电性能优值 ( $ZT$  值)的综合影响如图 7 可见, Sb 掺杂量在  $x=0.01$  以下时,样品的最大  $ZT$  值相差不大,在  $ZT=0.77$  左右,表明低掺杂样品性能较好。但是,就整个温度区间而言, Sb 掺杂量  $x=0.005$  样品的性能最好。

### 3 结论

采用  $750^\circ\text{C}$  保温 60 h 加淬火的工艺,可以在 N 型 half-Heusler 体系  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  中准确地实现 Sb 掺杂,避免电弧熔炼难以控制 Sb 烧损的问题;随着 Sb 掺杂量的增加,载流子浓度上升,电阻率、赛贝克系数下降,功率因子升高,但由于电子热导率的贡献提高而晶格热导率基本不变,导致热导率也相应升高;  $ZT$  值在低掺杂量  $x < 0.01$  时较优,最大值可以达到 0.77 左右,其中 Sb 掺杂量为  $x=0.005$  的  $ZT$  值在整个温度区间范围内最优,为所得最佳掺杂量。

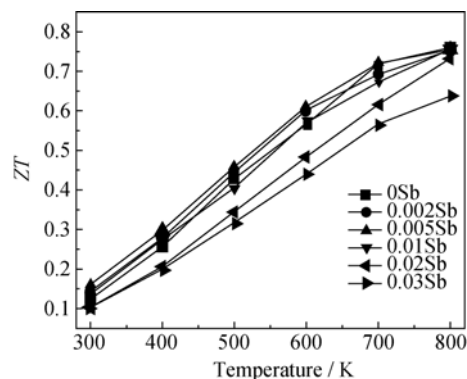


图 7  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0 \sim 0.03$ ) 样品的热电性能优值  $ZT$  值随温度的变化

Fig. 7 Temperature dependence of figure of merit,  $ZT$  value for the  $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ti}_{0.5}\text{NiSn}_{1-x}\text{Sb}_x$  ( $x=0 \sim 0.03$ ) samples

### 参考文献:

- [1] UHER C, YANG J, HU S, *et al.* Transport properties of pure and doped  $\text{MNiSn}$  ( $M=\text{Zr}, \text{Hf}$ ). *Phys. Rev. B*, 1999, **59**(13): 8615–8621.
- [2] SHEN Q, CHEN L, GOTO T, *et al.* Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of  $\text{ZrNiSn}$ -based half-Heusler compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, **79**: 4165.
- [3] MASTRONARDI K, YONG D, WANG C C, *et al.* Antimonides with the half-Heusler structure: new thermoelectric materials. *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**: 1415.

- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] SAKURADA S, SHUTOH N. Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of  $(\text{Zr}, \text{Hf})\text{NiSn}$  half-Heusler compounds. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(8): 082105–1–3.
- [8] MICHAEL S, BENJAMIN B. Phase separation as a key to a thermoelectric high efficiency. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**: 1868.
- [9] SLADE R, POON SJ, HICKMAN N, *et al.* Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at  $800^\circ\text{C}$ . *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**(4): 042106–1–3.
- [10] 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**: 2757–2764.
- [11] JOSHI GIRI, YAN XIAO, WANG HENGZHI, *et al.* Enhancement in thermoelectric figure-of-merit of an N-type half-Heusler compound by the nanocomposite approach. *Advanced Energy Materials*. 2011, **1**: 643–647.
- [12] NOLAS G S, SHARP J, GOLDSMID H J. Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments, Berlin: Springer-Verlag, 2001: 51–55.
- [13] BIRKEL C S, DOUGLAS J E, LETTIERE B R, *et al.* Improving the thermoelectric properties of half-Heusler  $\text{TiNiSn}$  through inclusion of a second full-Heusler phase: microwave preparation and spark plasma sintering of  $\text{TiNi}_{1+x}\text{Sn}$ . *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**: 6990–6997.
- [14] 黄 昆, 韩汝琦. 半导体物理基础. 北京: 科学出版社, 1979: 64–67.
- [15] 高 敏, 张景韶, ROWE D M. 温差电转换及其应用. 北京: 兵器工业出版社, 1996: 51–52.