

Полупроводниковые сплавы Гейслера на основе Fe

© В.В. Ховайло¹, А.И. Воронин^{1,3}, В.Ю. Зуева¹, М.А. Середина¹, Р. Чаттерджи²

¹ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
119049 Москва, Россия

² Indian Institute of Technology Delhi,
110016 New Delhi, India

³ Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
454080 Челябинск, Россия

E-mail: khovaylo@misis.ru

(Получена 12 декабря 2016 г. Принята к печати 19 декабря 2016 г.)

Дан краткий обзор по современному состоянию исследований полупроводниковых сплавов Гейслера на основе Fe. Наиболее значимым достижением в этой области является повышение термоэлектрической добротности до $ZT > 1$ в соединениях p -типа проводимости на основе $\text{Fe}(\text{V}, \text{Nb})\text{Sb}$. Наряду с этим соединением растущее внимание уделялось в последние годы исследованию перспективных термоэлектрических материалов на основе сплавов Гейслера Fe_2TiZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}, \text{Sn}$) и изучению многофункциональных соединений Fe_2MnZ ($Z = \text{Al}, \text{Si}$), которые могут представлять интерес и как термоэлектрические материалы, и как магнитные полупроводники с высокой температурой Кюри.

DOI: 10.21883/FTP.2017.06.44550.09

1. Введение

Полупроводниковые сплавы Гейслера имеют почти полувековую историю. Впервые их синтезировали в 1970 г. [1], но первые исследования зонной структуры и транспортных свойств были проведены спустя почти 20 лет [2]. До настоящего времени наиболее активно исследуемыми полупроводниковыми сплавами Гейслера являются соединения на основе MNiSn и MCoSb ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) со структурой типа $C1_b$ (так называемые полу-Гейслеровы сплавы, half-Heusler alloys), которые считаются перспективными термоэлектрическими материалами для практических применений при температурах 700 К и выше. Как правило, сплавы Гейслера являются узкозонными полупроводниками, имеют большой коэффициент Зеебека S (от -200 до -400 мкВ/К для соединений MNiSn) и высокие значения электрической проводимости σ . Основным недостатком MNiSn и MCoSb является их сравнительно большая теплопроводность κ (до $10 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при комнатной температуре). На протяжении последних двух десятилетий основные усилия были направлены на понижение теплопроводности κ этих материалов при сохранении большого коэффициента термоэлектрической мощности $S^2\sigma$. Для соединений n -типа проводимости на основе MNiSn ряд исследовательских групп сообщили о достижении значений термоэлектрической добротности $ZT \sim 1$, в то время как значения ZT для соединений p -типа на основе MCoSb удалось повысить только до ~ 0.5 (см. обзорные работы [3–7]).

До последнего времени среди представителей полупроводниковых сплавов Гейслера со структурой типа $L2_1$ (так называемые полные сплавы Гейслера, full Heusler alloys) наибольшее внимание с точки зрения термоэлектрических свойств привлекал сплав Fe_2VAl . Несмотря на сравнительно небольшие значения ZT ,

которые не превышают 0.3 в соединениях как n -типа, так и p -типа проводимости, исследованию Fe_2VAl уделяется значительное внимание ввиду дешевизны термоэлектрических материалов на основе этого сплава. Так, в 2007 г. японские исследователи сообщили о разработке термоэлектрического модуля на основе Fe_2VAl для рекуперации тепловой энергии выхлопных газов [8].

Наряду с термоэлектрическими материалами на основе сплавов MNiSn , MCoSb и Fe_2VAl в последние годы ведутся интенсивные экспериментальные и теоретические исследования других сплавов Гейслера с перспективными термоэлектрическими свойствами. Экспериментальные работы увенчались разработкой материалов p -типа проводимости с $ZT \approx 1$ на основе сплавов Гейслера FeRSb ($\text{R} = \text{V}, \text{Nb}$), а теоретические исследования позволили выявить несколько полных сплавов Гейслера на основе железа, которые заслуживают экспериментального изучения их термоэлектрических свойств. В этой статье дан краткий обзор недавних работ по полупроводниковым сплавам Гейслера на основе железа.

2. Сплавы Гейслера FeRSb ($\text{R} = \text{V}, \text{Nb}$)

Первые систематические исследования сплавов FeRSb показали [9], что они имеют тривиальные термоэлектрические свойства. Так, коэффициент Зеебека S , измеренный в интервале температур $T = 240\text{--}500$ К, не превышал -80 мкВ/К в полупроводнике n -типа проводимости FeVSb и был практически равен нулю в FeNbSb . Поскольку к тому же FeNbSb характеризуется сравнительно большим электрическим сопротивлением ($\rho \approx 140 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ при $T = 300$ К), было предположено [9], что FeNbSb является компенсированным полупроводником. Несмотря на то что и S , и ρ оказались очень чувствительны к допированию [9,10], высокая теплопроводность этих материалов ($\sim 15 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$

при $T = 300$ К) не позволила авторам упомянутых работ достичь существенных значений ZT . Значительный прогресс в увеличении ZT этих материалов был достигнут в работе [11], авторы которой показали, что увеличение содержания ванадия в FeVSb позволяет повысить коэффициент Зеебека до -175 мкВ/К, а метод механического сплавления приводит к заметному понижению теплопроводности. В результате этого было достигнуто $ZT \approx 0.31$ в образце $\text{FeV}_{1.15}\text{Sb}$ при $T = 573$ К [11]. Похожие значения ZT были получены также для стехиометрического FeVSb, изготовленного методом левитационной плавки с последующим измельчением слитка и консолидации полученного порошка методом искрового плазменного спекания [12]. Опираясь на хорошо известный факт, что в твердых растворах сплавов и соединений замещение „легких“ атомов с малым радиусом „тяжелыми“ атомами с большим радиусом приводит к возникновению локальных напряжений кристаллической решетки и, как следствие, к возникновению дополнительных центров рассеяния фононов, авторы работы [13] изучили влияние замены V на Nb на теплопроводность $\text{FeV}_{1-x}\text{Nb}_x\text{Sb}$. Оказалось, что такое замещение позво-

ляет понизить теплопроводность до ~ 5.5 Вт \cdot м $^{-1}$ \cdot К $^{-1}$ в образце $\text{FeV}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{Sb}$, что в 2 раза меньше, чем в исходном FeVSb. Замена V на Nb приводит не только к понижению теплопроводности, но и к повышению электрического сопротивления $\text{FeV}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{Sb}$, что в итоге негативно сказывается на ZT . Концентрация носителей заряда в этом соединении n -типа проводимости была оптимизирована за счет частичного замещения атомов железа атомами кобальта в $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{V}_{0.6}\text{Nb}_{0.4}\text{Sb}$, что позволило повысить ZT до ~ 0.33 в образце с $x = 0.015$ [14].

Очевидно, что повышение ZT до ~ 0.33 в термоэлектрическом сплаве Гейслера n -типа представляет собой скорее фундаментальный интерес ввиду того, что в родственных полупроводниковых соединениях этого типа проводимости воспроизводимые значения ZT достигают ~ 1 [4–7]. Основным фактором, который несомненно будет определять рост интереса как с фундаментальной, так и с практической точек зрения к сплавам FeRSb, является то, что не только величина, но и знак коэффициента Зеебека в этих соединениях очень чувствительны к допированию [9]. Это позволило сначала достичь относительно большого для сплавов Гейслера p -типа проводимости значения $ZT \approx 0.43$ в $\text{FeV}_{0.8}\text{Ti}_{0.4}\text{Sb}$ [15], которое вскоре было повышено до $ZT \geq 0.8$ в $\text{Fe}(\text{V}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ [16] и до рекордных значений $ZT \geq 1$ в материалах на основе FeNbSb [17–19] (рис. 1) за счет комплексного допирования исходного соединения, направленного на оптимизацию зонной структуры FeNbSb [20].

3. Сплавы Гейслера Fe_2YZ ($Y = \text{Ti, Mn}$; $Z = \text{Al, Si, Sn}$)

Наряду с системой сплавов Fe_2VAl , физическим свойствам которой посвящено множество работ, в последние годы наблюдается растущий интерес к полупроводниковым сплавам Fe_2TiZ ($Z = \text{Al, Si, Sn}$) и Fe_2MnZ ($Z = \text{Al, Si}$).

Экспериментальные исследования термоэлектрических свойств сплавов Гейслера Fe_2TiZ ($Z = \text{Al, Sn}$) показали [21,22], что коэффициент Зеебека в этих соединениях не превышает (по модулю) 50 мкВ/К. Кроме этого, большое количество дефектов упаковки, возникающих из-за атомного разупорядочения структурных подсистем Fe и Ti, приводит к появлению локальных магнитоупорядоченных кластеров, что негативно сказывается на тепловых и транспортных характеристиках [23]. Теоретические расчеты [24] предсказывают, что большой, до -300 мкВ/К, коэффициент Зеебека может быть достигнут в сплавах $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$ за счет изменения зонной структуры Fe_2TiSn , вызванной замещением олова кремнием. С целью проверки теоретических предсказаний нами была предпринята попытка синтеза поликристаллических образцов $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$. Рентгеноструктурный анализ показал (рис. 2), что для двух крайних образцов ($x = 0$ и 1) параметр кристаллической решетки

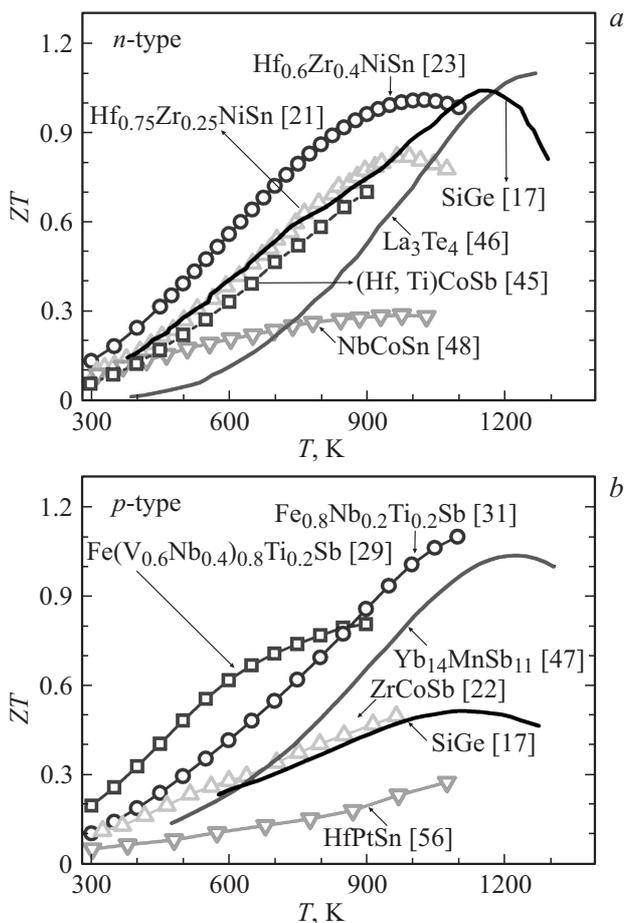


Рис. 1. ZT высокотемпературных термоэлектрических материалов n - и p -типа проводимости. По значениям ZT сплавы Гейслера n -типа $[(\text{Hf,Zr})\text{NiSn}]$ и p -типа $[\text{Fe}(\text{Nb,Ti})\text{Sb}]$ либо сравнимы, либо превосходят другие материалы [7].

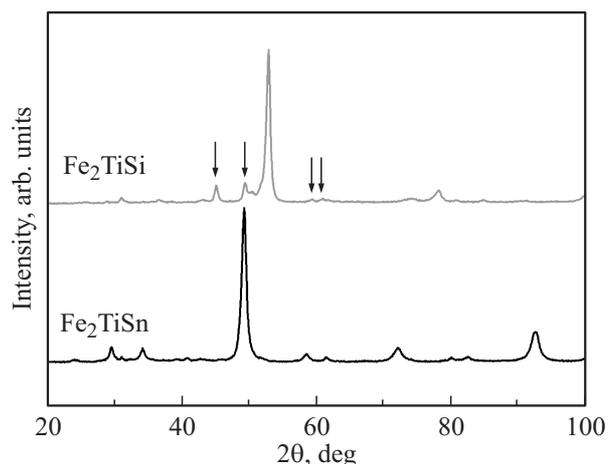


Рис. 2. Рентгенограммы образцов $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$ с $x = 0$ и 1. Основной пик соответствует рефлексу (220) от кристаллической структуры Гейслера $L2_1$. Стрелками отмечены рефлексы от примесной фазы [26].

и фазовый состав хорошо согласуются с литературными данными [23,25]. Что касается образцов промежуточных составов, то ни один из них не удалось получить в однофазном состоянии (см. [26]). Это, вероятно, обусловлено особенностями фазовых равновесий в тройной системе Fe–Ti–Sn, в которой соединение Fe_2TiSn становится нестабильным даже при малых отклонениях содержания Sn от стехиометрического [27].

В последние годы набирает популярность концепция „многофункциональных“ материалов, т.е. материалов, которые демонстрируют сразу несколько эффектов практической значимости. В этом контексте следует упомянуть магнитоупорядоченные сплавы Гейслера Fe_2MnZ , для которых теоретически предсказаны как привлекательные термоэлектрические свойства [28,29], так и нетривиальные магнитотранспортные свойства, обусловленные особенностями строения электронной структуры [30,31]. Отметим, что в то время как теоретические предсказания существенных величин ZT в сплавах Гейслера все еще ждут экспериментальных подтверждений, исследования халькопиритов CuFeS_2 показали, что эти магнитные полупроводники действительно представляют интерес для дальнейшего изучения с точки зрения термоэлектрических свойств [32,33]. Если говорить об экспериментальных работах, в настоящее время основной интерес к соединениям на основе Fe_2MnZ обусловлен возможностью практических применений их магнитных свойств. Несмотря на сравнительно низкие температуры Кюри исходных соединений ($T_C = 150$ К в Fe_2MnAl и $T_C = 250$ К в Fe_2MnSi , см. [34]), недавно было обнаружено, что частичное замещение железа никелем приводит к повышению T_C в Fe_2MnAl до > 400 К, при этом полупроводниковые свойства сохраняются [35]. Полупроводниковые свойства и высокую температуру Кюри ($T_C = 620$ К) имеет также сплав на основе Fe_2MnSi , в котором половина атомов железа

замещена кобальтом, $(\text{FeCo})\text{MnSi}$ [36]. Результаты этих исследований указывают на то, что материалы на основе Fe_2MnZ могут представлять существенный интерес с точки зрения применений в спинтронике.

4. Заключение

Основываясь на современном состоянии теоретических и экспериментальных исследований полупроводниковых сплавов Гейслера на основе Fe, можно выделить следующие основные тенденции и достижения. Во-первых, наблюдается растущий интерес к поиску и исследованию новых термоэлектрических материалов, которые отличаются дешевизной и не содержат токсичных элементов, и к разработке многофункциональных материалов, которые обладают и термоэлектрическими, и магнитными свойствами практической значимости. Во-вторых, учитывая, что в сплавах Гейслера n -типа проводимости $(\text{Ti,Zr,Hf})\text{NiSn}$ воспроизводимые значения термоэлектрической добротности достигают единицы, получение сплава Гейслера p -типа $\text{Fe}(\text{V,Nb})\text{Sb}$ с $ZT > 1$ позволяет надеяться на разработку и практическое применение высокоэффективных термоэлектрических генераторов, о прототипах которых уже сообщалось в литературе [17,19].

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 16-42-02035).

Список литературы

- [1] W. Jeitschko. Metall. Trans., **1**, 3159 (1970).
- [2] F.G. Aliev, N.B. Brandt, V.V. Moshchalkov, V.V. Kozyrkov, R.V. Skolozdra, A.I. Belogorokhov. Z. Phys. B, **75**, 167 (1989).
- [3] S.J. Poon. In: *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research II*, ed. by T.M. Tritt [Semiconductors and Semimetals, v. 70 (Academic Press, 2001)].
- [4] W. Xie, A. Weidenkaff, X. Tang, Q. Zhang, J. Poon, T.M. Tritt. Nanomaterials, **2**, 379 (2012).
- [5] S. Chen, Z. Ren. Mater. Today, **16**, 387 (2013).
- [6] J.-W.G. Bos, R.A. Downie. J. Phys.: Condens. Matter, **26** (43), 433201 (2014).
- [7] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, X. Zhao. Adv. Energy Mater., **5** (19), 1500588 (2015).
- [8] M. Mikami, K. Kobayashi, T. Kawada, K. Kubo, N. Uchiyama. J. Electron. Mater., **38**, 1121 (2009).
- [9] D.P. Young, P. Khalifah, R.J. Cava, A.P. Ramirez. J. Appl. Phys., **87**, 317 (2000).
- [10] L. Jodin, J. Tobola, P. Pecheur, H. Scherrer, S. Kaprzyk. Phys. Rev. B, **70** (18), 184207 (2004).
- [11] M. Zou, J.-F. Li, P. Guo, T. Kita. J. Phys. D: Appl. Phys., **43** (41), 415403 (2010).
- [12] C. Fu, H. Xie, Y. Liu, T.J. Zhu, J. Xie, X.B. Zhao. Intermetallics, **32**, 39 (2013).
- [13] C. Fu, H. Xie, T.J. Zhu, J. Xie, X.B. Zhao. J. Appl. Phys., **112** (12), 124915 (2012).
- [14] C. Fu, Y. Liu, H. Xie, X. Liu, X. Zhao, G.J. Snyder, J. Xie, T. Zhu. J. Appl. Phys., **114** (13), 134905 (2013).
- [15] M. Zou, J.-F. Li, T. Kita. J. Solid State Chem., **198**, 125 (2013).

- [16] C. Fu, T. Zhu, Y. Pei, H. Xie, H. Wang, G.J. Snyder, Y. Liu, Y. Liu, X. Zhao. *Adv. Energy Mater.*, **4** (18), 1400600 (2014).
- [17] G. Joshi, R. He, M. Engber, G. Samsonidze, T. Pantha, E. Dahal, K. Dahal, J. Yang, Y. Lan, B. Kozinsky, Z. Ren. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 4070 (2014).
- [18] C. Fu, T. Zhu, Y. Liu, H. Xie, X. Zhao. *Energy Environ. Sci.*, **8**, 216 (2015).
- [19] C. Fu, S. Bai, Y. Liu, Y. Tang, L. Chen, X. Zhao, T. Zhu. *Nat. Commun.*, **6**, 8144 (2015).
- [20] X. Zhang, Y. Wang, Y. Yan, C. Wang, G. Zhang, Z. Cheng, F. Ren, H. Deng, J. Zhang. *Sci. Rep.*, **6**, 33120 (2016).
- [21] R.O. Suzuki, T. Kyono. *J. Alloys Comp.*, **377**, 38 (2004).
- [22] C.S. Lue, Y.-K. Kuo. *J. Appl. Phys.*, **96**, 2681 (2004).
- [23] A. Slebarski, M.B. Maple, E.J. Freeman, C. Sirvent, D. Two-ruszka, M. Orzechowska, A. Wrona, A. Jezierski, S. Chiu-zbaian, M. Neumann. *Phys. Rev. B*, **62**, 3296 (2000).
- [24] S. Yabuuchi, M. Okamoto, A. Nishide, Y. Kurosaki, J. Hayakawa. *Appl. Phys. Express*, **6** (2), 025504 (2013).
- [25] M. Meinert, M.P. Geisler, J. Schmalhorst, U. Heinzmann, E. Arenholz, W. Hetaba, M. Stöger-Pollach, A. Hütten, G. Reiss. *Phys. Rev. B*, **90** (8), 085127 (2014).
- [26] В.Ю. Зуева, А.И. Воронин, Д.Ю. Карпенков, Х. Мики, В.В. Ховайло. ФТП (будет опубликовано).
- [27] Y. Cai, Y. Wu, Z.Y. Xie, K. Llv, H.S. Liu, Z.P. Jin. *Calphad*, **49**, 110 (2015).
- [28] A.H. Reshak. *RSC Adv.*, **4**, 39565 (2014).
- [29] T.M. Bhat, D.C. Gupta. *RSC Adv.*, **6**, 80302 (2016).
- [30] Е.И. Шредер, А.Д. Свяжин, К.А. Фомина. ФММ, **113**, 155 (2012).
- [31] S. Sharma, S.K. Pandey. *J. Magn. Magn. Mater.*, **403**, 1 (2016).
- [32] N. Tsujii, T. Mori. *Appl. Phys. Express*, **6** (4), 043001 (2013).
- [33] R. Ang, A.U. Khan, N. Tsujii, K. Takai, R. Nakamura, T. Mori. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 12909 (2015).
- [34] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, А.В. Королев, Л.А. Сташкова, С.М. Емельянова, Н.В. Weber. ФТТ, **57**, 684 (2015).
- [35] V. Khovaylo, M. Lyange, M. Seredina, R. Chatterjee, R. Varga. *Proc. American Adv. Mater. Congress* (Miami, USA, 2016) DOI: 10.5185/aamc.2016.
- [36] L. Bainsla, A.I. Mallick, M. Manivel Raja, A.K. Nigam, B.S.D.Ch.S. Varaprasad, Y.K. Takahashi, A. Alam, K.G. Suresh, K. Hono. *Phys. Rev. B*, **91** (10), 104408 (2015).

Редактор Л.В. Шаронова

Fe-based semiconducting Heusler alloys

V.V. Khovaylo¹, A.I. Voronin^{1,3}, V.Yu. Zueva¹,
M.A. Seredina¹, R. Chatterjee²

¹ National University of Science and Technology „MISIS“,
119049 Moscow, Russia

² Indian Institute of Technology Delhi,
110016 New Delhi, India

³ National Research South Ural State University,
454080 Chelyabinsk, Russia

Abstract A brief overview of the current state of researches on Fe-based semiconducting Heusler alloys is given. The most significant achievement in this area is the increase of thermoelectric figure of merit to $ZT > 1$ in the p -type Fe(V,Nb)Sb-based compounds. Besides these compounds, growing attention has been paid in recent years to the study of promising thermoelectric materials based on Fe₂TiZ ($Z = \text{Al, Si, Sn}$) Heusler alloys and the investigation of multifunctional Fe₂MnZ ($Z = \text{Al, Si}$) compounds, which may be of interest as thermoelectric materials as well as magnetic semiconductors with a high Curie temperature.