

Получение и исследование термоэлектрических свойств сплавов Гейслера $Fe_2TiSn_{1-x}Si_x$

© А.И. Воронин^{1,2}, В.Ю. Зуева¹, Д.Ю. Карпенков¹,
Д.О. Московских¹, А.П. Новицкий¹, Х. Мики³, В.В. Ховайло¹

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

² Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет),
454080 Челябинск, Россия

³ Frontier Research Institute for Interdisciplinary Science, Tohoku University,
980-8578 Sendai, Japan

E-mail: voronin@msis.ru

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 12 января 2017 г.)

Проведены экспериментальные исследования поликристаллических сплавов $Fe_2TiSn_{1-x}Si_x$ ($0 \leq x \leq 1$), которые теоретически предсказаны как высокоэффективные термоэлектрические материалы. Структурные исследования показали, что частичное замещение Sn на Si приводит к формированию многофазного состояния в образцах с $x > 0$. Примесные фазы приводят в целом к существенному понижению коэффициента Зеебека и повышению теплопроводности образцов $Fe_2TiSn_{1-x}Si_x$, что не позволяет рассматривать эти материалы в качестве перспективных термоэлектриков.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44645.31

1. Введение

Термоэлектрические материалы способны напрямую преобразовывать тепловую энергию в электрическую, что может быть эффективно применено в создании устройств утилизации бросового тепла и альтернативной энергетики. Сплавы Гейслера вызывают значительный интерес как низко- и среднетемпературные термоэлектрические материалы на протяжении последних двадцати лет. Так называемые полные сплавы Гейслера определяются как тройные интерметаллические соединения с химической формулой X_2YZ , где X и Y — как правило $3d$ - и $4d$ -переходные элементы, а Z — металлоид. Они имеют объемноцентрированную кубическую кристаллическую структуру (структурный тип $L2_1$), где атомы элемента X занимают позиции в центре куба, а атомы элементов Y и Z , поочередно, занимают угловые позиции (рис. 1) [1,2]. С точки зрения термоэлектрических свойств наиболее изученным материалом такого типа является Fe_2VAl [3–5], который хотя и демонстрирует высокие значения термоэдс, но тем не менее его термоэлектрическая добротность ZT не превышает, как правило, 0.3 из-за относительно большой теплопроводности.

Наряду с Fe_2VAl в последние годы отмечается растущее внимание к поиску и исследованию новых термоэлектрических материалов на основе полных сплавов Гейслера X_2YZ [6,7]. Экспериментальные исследования термоэлектрических свойств сплавов Гейслера Fe_2TiZ ($Z = Al, Sn$) показали [8,9], 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 локаль-

ных магнитоупорядоченных кластеров, что негативно сказывается на тепловых и транспортных свойствах [10]. В недавней работе [11] были проведены теоретические исследования сплавов Гейслера Fe_2TiSn и Fe_2TiSi . Была рассчитана зонная структура этих сплавов методами из первых принципов и показана возможность достижения значения термоэдс до -300 мкВ/К при концентрации носителей заряда от 10^{20} до 10^{21} см⁻³ при комнатной температуре. В результате авторами работы [11] был предложен способ реализации высокого значения термоэлектрической эффективности путем замещения олова на кремний и получения материалов состава $Fe_2TiSn_{1-x}Si_x$. Для проверки теоретических предсказаний нами были изготовлены и исследованы поликристаллические образцы сплавов этих соединений.

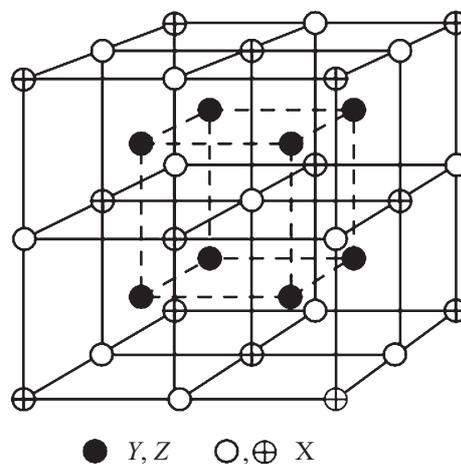


Рис. 1. Кристаллическая решетка сплава Гейслера X_2YZ .

2. Образцы и методы исследования

Исследования были проведены на образцах сплавов Гейслера состава $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$, где x изменялся от 0 до 1 с шагом 0.2. Синтез образцов проводился методом индукционной плавки на установке Indutherm MC 100V. В качестве исходных материалов использовались чистые элементы Fe, Ti, Sn и Si. Исходные элементы помещались в открытый керамический тигель и подвергались высокочастотному индукционному нагреву в атмосфере аргона в течение 4 мин до полного расплавления компонентов. Полученные слитки подвергались гомогенизирующему отжигу в кварцевой ампуле в вакууме при температуре 973 К в течение 4 дней. Фазовый состав слитков определялся методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Philips X'Pert с излучением Mo- K_α . Теплопроводность, электросопротивление и коэффициент термоэдс поликристаллических образцов измерялись на установке измерения физических свойств (Physical Properties Measurements System, Quantum Design) при температуре от 20 до 350 К.

3. Результаты исследований

На рис. 2 представлены дифрактограммы поликристаллических образцов составов $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$ после индукционной плавки и отжига. Рентгеновские данные указывают на то, что в однофазном состоянии находится только сплав состава Fe_2TiSn . Частичное замещение Sn на Si приводит к появлению нескольких фаз в образцах $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$ с $0 < x < 1$. Наличие примесной фазы в поликристаллическом образце Fe_2TiSi ($x = 1$) хорошо согласуется с литературными данными, которые свидетельствуют о том, что данный сплав может быть получен в однофазном состоянии только в виде тонких пленок [12]. Что касается образцов с частичным замещением Sn на Si, то формирование примесных фаз в $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$ обусловлено, по-видимому, специфическими особенностями фазовой диаграммы тройной системы Fe–Ti–Sn. А именно исследования фазовых равновесий, проведенные в недавних работах [13,14], указывают на узкую область гомогенности соединения Fe_2TiSn , которое становится нестабильным даже при малых отклонениях содержания Sn от стехиометрического.

Результаты измерений температурных зависимостей коэффициента Зеебека S , электрического сопротивления ρ и теплопроводности κ показаны на рис. 3–5. Максимальное значение коэффициента Зеебека 31 мкВ/К наблюдается при комнатной температуре для состава Fe_2TiSn , что коррелирует с данными, полученными в работе [9], в то время как в остальных образцах S было значительно ниже (рис. 3). Наблюдаемое понижение коэффициента Зеебека может быть объяснено появлением значительного количества примесных фаз интерметаллических соединений Fe_2Ti и FeSn_2 в сплавах

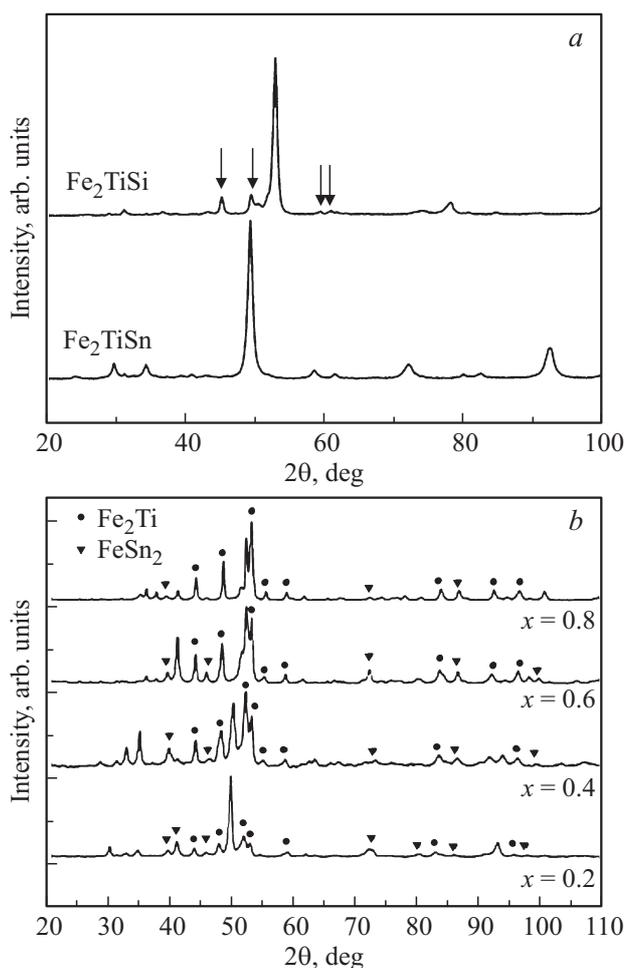


Рис. 2. Дифрактограмма отожженных образцов Fe_2TiSn , Fe_2TiSi (a) и $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$ (b).

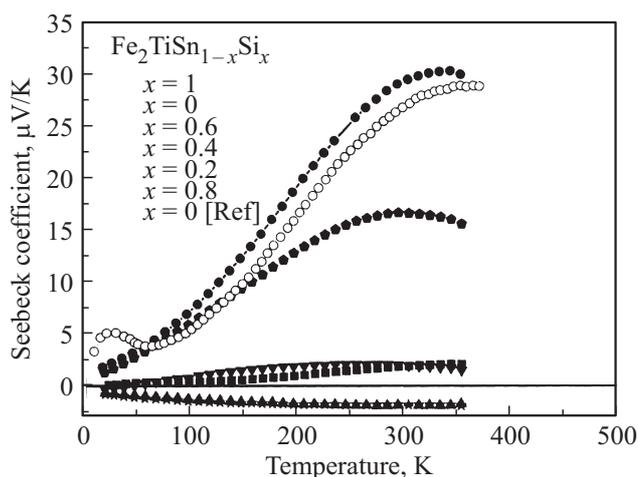


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента Зеебека поликристаллических образцов $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$.

$\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$. Такое предположение согласуется в целом с данными по электрическому сопротивлению (рис. 4) и теплопроводности (рис. 5) сплавов $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$, кото-

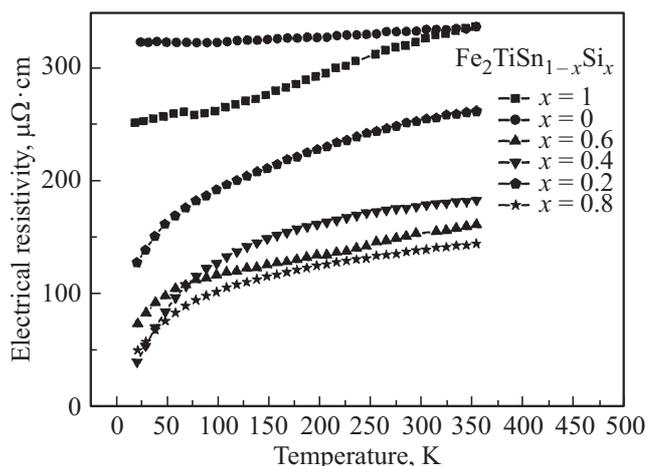


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления поликристаллических образцов $Fe_2TiSn_{1-x}Si_x$.

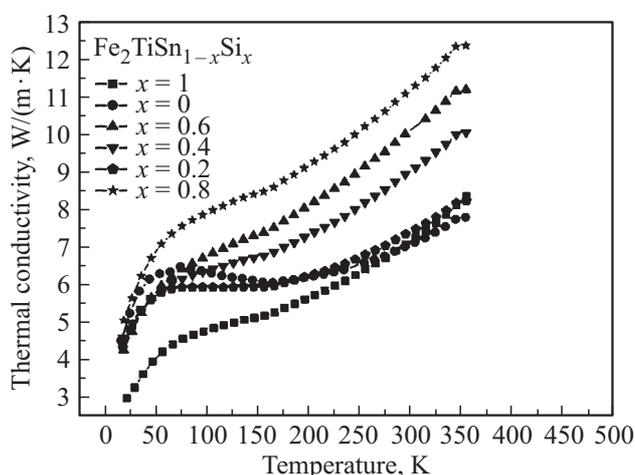


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности поликристаллических образцов $Fe_2TiSn_{1-x}Si_x$.

рые указывают на общую тенденцию к понижению ρ и к повышению κ в образцах с частичным замещением Sn на Si. Рассматривая данные для образца Fe_2TiSi ($x = 1$), можно отметить, что при температурах выше комнатной значения электрического сопротивления и теплопроводности в этом образце близки к соответствующим значениям в образце Fe_2TiSn ($x = 0$). Несмотря на то что содержание примесных фаз в Fe_2TiSi является наименьшим среди всех исследуемых образцов $Fe_2TiSn_{1-x}Si_x$ ($0 < x < 1$) с многофазной структурой (рис. 2), на основании наших данных трудно утверждать, что полученные для исследуемого образца Fe_2TiSi зависимости коэффициента Зеебека, электрического сопротивления и теплопроводности обусловлены в основном фазой Гейслера. Для прояснения этого вопроса необходимы тщательные измерения соответствующих свойств примесных фаз Fe_2Ti и $FeSn_2$ и учет их влияния на термоэлектрические свойства основной матрицы Fe_2TiSi .

4. Заключение

В работе показано, что теоретические предсказания повышения термоэлектрической добротности Fe_2TiSn путем частичного замещения Sn на Si не подтвердились на практике, что обусловлено формированием многофазного состояния в сплавах $Fe_2TiSn_{1-x}Si_x$ ($0 < x \leq 1$). Примесные фазы в целом приводят к понижению электрического сопротивления и коэффициента Зеебека и к повышению теплопроводности. На основании наших данных можно сделать предположение, что в окрестности комнатной температуры коэффициент Зеебека в Fe_2TiSi на порядок меньше, чем в Fe_2TiSn , в то время как электрическое сопротивление и теплопроводность этих соединений близки по своим значениям.

Один из авторов (Д.Ю. Карпенков) благодарен за финансовую поддержку в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ „МИСиС“ (грант № К4-2015-013). Часть работы выполнена при поддержке совместного исследовательского проекта Института наук о жидкости Университета Тохоку.

Список литературы

- [1] T. Graf, S.S.P. Parkin, C. Felser. IEEE Trans. Magn., **47** (2), 367 (2011).
- [2] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin. Prog. Solid State Chem., **39**, 1 (2011).
- [3] Y. Nishino, S. Deguchi, U. Mizutani. Phys. Rev. B, **74** (11), 115115 (2006).
- [4] M. Mikami, K. Kobayashi, T. Kawada, K. Kubo, N. Uchiyama. Jpn. J. Appl. Phys., **47**, 1512 (2008).
- [5] M. Mikami, M. Mizoshiri. J. Electron. Mater., **43**, 1922 (2014).
- [6] S. Sharma, S.K. Pandey. J. Phys. D: Appl. Phys., **47** (44), 445303 (2014).
- [7] D.I. Bilc, G. Hautier, D. Waroquiers, G.-M. Rignanese, P. Ghosez. Phys. Rev. Lett., **114** (13), 136601 (2015).
- [8] R.O. Suzuki, T. Kyono. J. Alloys Comp., **377**, 38 (2004).
- [9] C.S. Lue, Y.-K. Kuo. J. Appl. Phys., **96**, 2681 (2004).
- [10] A. Slebarski, M.B. Maple, E.J. Freeman, C. Sirvent, D. Tworuszka, M. Orzechowska, A. Wrona, A. Jezierski, S. Chiuzaiban, M. Neumann. Phys. Rev. B, **62**, 3296 (2000).
- [11] S. Yabuuchi, M. Okamoto, A. Nishide, Y. Kurosaki, J. Hayakawa. Appl. Phys. Express, **6** (2), 025504 (2013).
- [12] M. Meinert, M.P. Geisler, J. Schmalhorst, U. Heinzmann, E. Arenholz, W. Hetaba, G. Reiss. Phys. Rev. B, **90** (8), 085127 (2014).
- [13] Y. Cai, Y. Wu, Z.Y. Xie, H.S. Liu, Z.P. Jin. Calphad, **49**, 110 (2015).
- [14] M. Yin, P. Nash, J.A. Kaduk, J.C. Schuster. J. Alloys Comp., **693**, 76 (2017).

Редактор А.Н. Смирнов

Preparation and study of thermoelectric properties of $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$ Heusler alloys

A.I. Voronin^{1,2}, V.Yu. Zueva¹, D.Yu. Karpenkov¹,
D.O. Moskovskikh¹, A.P. Novitskii¹, H. Miki³,
V.V. Khovaylo¹

¹ National University of Science and Technology
„MISIS“,

119049 Moscow, Russia

² National Research South Ural State University,
454080 Chelyabinsk, Russia

³ Frontier Research Institute for Interdisciplinary
Science, Tohoku University,
980-8578 Sendai, Japan

Abstract Experimental investigation of polycrystalline alloys $\text{Fe}_2\text{TiSn}_{1-x}\text{Si}_x$ ($0 \leq x \leq 1$) alloys which were theoretically predicted as effective thermoelectric materials was performed. Structural studies showed that partial substitution of Sn for Si results in the formation of a multiphase state in the samples with $x > 0$. The impurity phases lead in general to a significant decrease of the Seebeck coefficient and to an increase of the thermal conductivity which does not allow one to consider these materials as perspective thermoelectrics.