

Установлено, что проводимость, а также характерные температуры фазовых переходов и термического разложения ионогелей зависят от процентного содержания компонентов. Показано, что глина и целлюлоза в соответствующих пропорциях могут быть использованы в качестве перспективных материалов наполнителей для разработки высокоэффективных ионогелей.

УДК 538.935

М.А.М. Хассан, Е.В. Чернышова, Е.В. Аргунов, А.С. Ханина,  
Д.Ю. Карпенков, М.А. Середина, М.В. Горшенков,  
А.И. Воронин, В.В. Ховайло  
НИТУ “МИСиС”, Г. Москва, Россия

### **ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРОВАНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫХ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВОЙНЫХ СПЛАВОВ ПОЛУ-ГЕЙСЛЕРА СОСТАВА $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$**

Ученые со всего мира изучают различные сплавы и материалы с целью увеличения эффективности термоэлектрических генераторов. Однако необходимые материалы должны обладать низкой теплопроводностью при высокой электропроводности, сохраняя при этом химическую стабильность.

Для преобразования тепла в электричество требуются термоэлектрические материалы, способные химически выдерживать высокие температуры в течение длительного периода времени. Сплавы Гейслера считаются одним из оптимальных вариантов решения этой задачи. Особенно благодаря тому, что они химически стабильны и безвредны для окружающей среды, особенно в диапазоне рабочих температур от средних до высоких.

Основным показателем эффективности термоэлектрического преобразования является безразмерная термоэлектрическая добротность  $zT = S^2\sigma T/k$ . В этом уравнении  $S$  – коэффициента Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность,  $k$ , – общая теплопроводность, а  $T$  – абсолютная температура.

Для увеличения значений  $zT$  сплавов Гейслера было предложено и изучено несколько подходов, позволяющих регулирования решеточную теплопроводность путем увеличения рассеяния носителей заряда на фононах за счет разности массы элементов или за счет рассеяния на границах зерен.

Литые образцы двойных сплавов Гейслера состава  $\text{Hf}_{2-x}\text{Ti}_x\text{FeNiSb}_2$ , где  $x = (0 \text{ и } 0,15)$  были получены методом дуговой плавки следующих прекурсоров в стехиометрическом соотношении: Fe

(99,99%), Ni (99,99%), Hf (99,99%), Ti (99,99%) и Sb (99,99%). После этого методом спиннингования были получены быстрозакаленные ленты. Нанокристаллические ленты были консолидированы с помощью искрового плазменного спекания (ИПС) при следующих параметрах: давление 65 МПа, выдержка в течение 15 минут при 1073 К.

Рентгеновские спектры были получены для порошка, в то время как термоэлектрические параметры измерялись на образцах в форме параллелепипеда, вырезанного из таблеток, сформированных ИПС.

Измерения температуропроводности были получены с помощью метода лазерной вспышки (LFA 457 MicroFlash, Netzsch, Германия) в диапазоне температур от 300 до 873 К. Теплопроводность  $\kappa$  рассчитывали на основе температуропроводности  $D$ , удельной теплоемкости  $C_p$  и плотности  $\rho$ , используя следующую формулу:  $\kappa = D \cdot C_p \cdot \rho$ . Для теоретического расчета удельной теплоемкости  $C_p$  был применен закон Дюлонга-Пети, а для получения объемной плотности  $\rho$  использовался метод гидростатического взвешивания. Как электропроводность  $\sigma$ , так и коэффициент Зеебека  $S$  были измерены в диапазоне температур 300-800 К с использованием четырехзондового дифференциального метода, с использованием лабораторного оборудования (Cryotel, Россия) в атмосфере гелия.

Пики полученной рентгенограммы (рис.1) относятся к соединению  $\text{HfFeSb}$ , наряду с небольшими следами Hf. Образцы демонстрируют структуру кубического кристалла пространственной группы (F-43m).

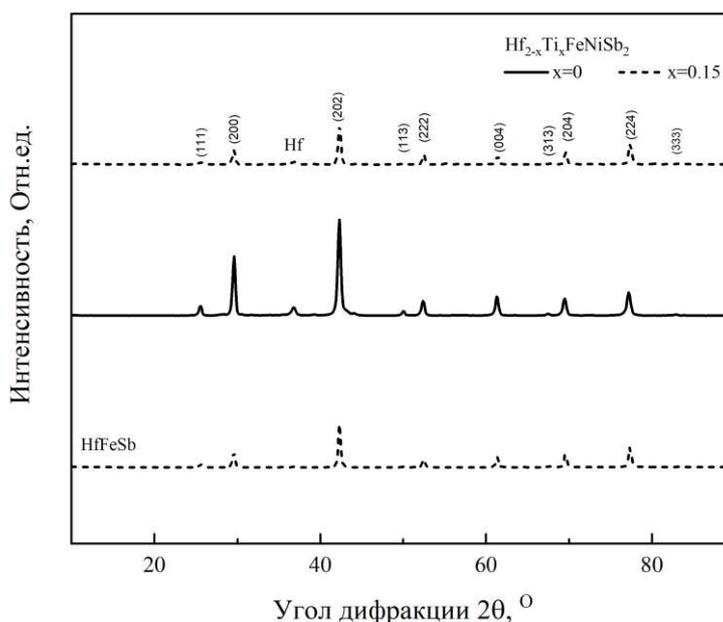
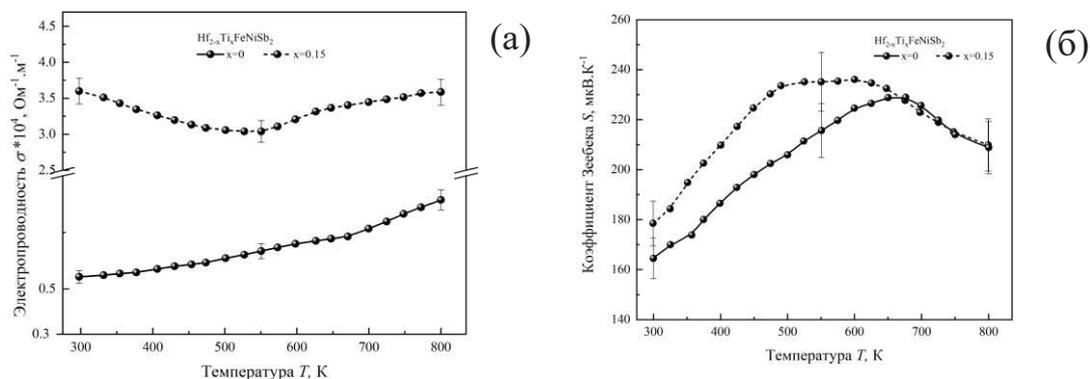


Рисунок 1 - Дифрактограмма  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeNiSb}_2$  порошка

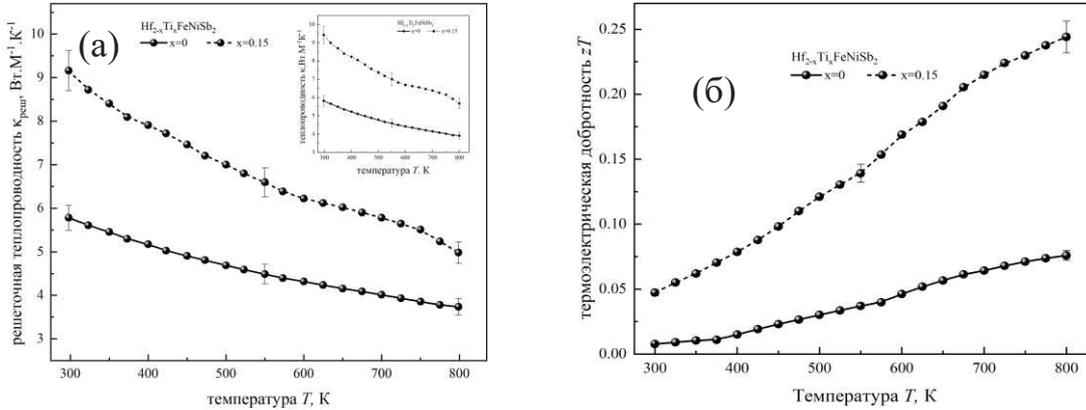
На Рис.2а представлены температурные зависимости электропроводности  $\sigma$  для полученных сплавов  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeNiSb}_2$ . Электрическая проводимость образца  $\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeNiSb}_2$  демонстрирует смену характера проводимости для данного соединения с полупроводниковой в низкотемпературном диапазоне к металлическому типу. Смена знака температурной зависимости электропроводности является следствием разницы массы ионов титана и гафния и возбуждения собственных носителей заряда. Максимальное значение электропроводности было достигнуто для сплава  $\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeNiSb}_2$ , которое составило  $35992 \pm 1793 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  при 800 К, что согласуется с ранее сообщенными экспериментальными результатами для  $\text{Ti}_2\text{FeNiSb}_2$ , легированного Hf. Температурные зависимости коэффициента Зеебека, представленные на рисунке рис.2б, показывают, что оба сплава обладают дырочной проводимостью. Значения коэффициента Зеебека увеличиваются с повышением температуры, достигая своего максимума, а затем резко снижаются. Такое поведение можно объяснить влиянием основного носителя (дырок), который может обеспечить более высокий коэффициент Зеебека при повышении температуры до определенных значений. При достижении этого значения электроны становятся доминирующими носителями заряда, что приводит к наблюдаемому уменьшению  $S$ . Максимальное значение коэффициента Зеебека было получено для  $\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeNiSb}_2$   $235 \pm 12,13 \text{ мкВ/К}$  при 550 К.



**Рисунок 2 - Температурная зависимость (а) электропроводности, (б) коэффициента Зеебека для образцов  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeNiSb}_2$**

Значения решеточной теплопроводности  $\kappa_{\text{реш}}$ , (рис. 3а) были получены следующим образом: ( $\kappa_{\text{реш}} = \kappa - \kappa_3$ ), в котором  $\kappa$  и  $\kappa_3$  представляют общую и электронную теплопроводности, соответственно. Вставка представляет общую теплопроводность  $\kappa$  всей системы. Сплав  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  продемонстрирует наименьшую общую теплопроводность ( $\kappa$ ), равную  $5,82 \pm 0,29 \text{ ВтМ}^{-1}\text{К}^{-1}$  при комнатной температуре. Уменьшение  $\kappa$  в основном происходит из-за снижения решеточной

теплопроводности ( $\kappa_{\text{реш}}$ ), преобладающей в системе, по сравнению с электронной ( $\kappa_3$ ). Снижение теплопроводности с повышением температуры обусловлено усилением фонон-фононного рассеяния, характерного для двойных сплавов полу-Гейслера.



**Рисунок 3 - Температурные зависимости: (а) решеточной теплопроводности ( $\kappa_{\text{реш}}$ ) и (б) термоэлектрической добротности ( $zT$ ) для образцов  $\text{Hf}_2\text{FeNiSb}_2$  и  $\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeNiSb}_2$ . Вставка в (а) представляет рассчитанную общую теплопроводность**

На Рис. 3б представлены температурные зависимости термоэлектрической добротности для исследуемых образцов. В целом,  $zT$  увеличивается с ростом температуры, демонстрируя самое высокое значение  $0,21 \pm 0,01$  при 800 К для сплава  $\text{Hf}_{1.85}\text{Ti}_{0.15}\text{FeNiSb}_2$ .

В дальнейшем планируется провести дополнительные исследования по уменьшению значений теплопроводности, путем легирования такими элементами как олово или индий, для увеличения рассеяния на фонах и улучшения электрических характеристик.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Adam, A.M., et al. Optical and thermoelectric properties of nanocrystalline  $\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$  films // *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*. – 2018 – 22(1) – С.21-38.
2. Adam, A. M., et al. Optimized thermoelectric performance in thin  $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$  alloyed films // *Journal of Alloys and Compounds* – 2022 – 898 – С.162888.
3. El-Khouly, A., et al. Effects of spark plasma sintering on enhancing the thermoelectric performance of Hf–Ti doped VFeSb half-Heusler alloys // *Journal of Physics and Chemistry of Solids* – 2021 – 150 – С.109848.
4. El-Khouly, A., et al. Transport and thermoelectric properties of Nb-doped  $\text{FeV}_{0.64}\text{Hf}_{0.16}\text{Ti}_{0.2}\text{Sb}$  half-Heusler alloys synthesized by two ball milling regimes // *Journal of Alloys and Compounds* – 2022 – 890 – С.161838.