

# 熵调控抑制 ZrNiSn 基 half-Heusler 热电材料的晶格热导率

王鹏将<sup>1</sup>, 康慧君<sup>1</sup>, 杨雄<sup>1</sup>, 刘颖<sup>2</sup>, 程成<sup>1</sup>, 王同敏<sup>1</sup>

(大连理工大学 1. 材料科学与工程学院, 辽宁省凝固控制与数字化制备技术重点实验室; 2. 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

**摘要:** ZrNiSn 基 half-Heusler 热电材料具有较高的热导率, 限制了其热电性能进一步提高。为了降低晶格热导率, 本研究采用磁悬浮熔炼和放电等离子烧结的方法制备 ZrNiSn 和  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{1-x}Pt_xSn$  ( $x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ ) 高熵 half-Heusler 热电合金。在 Zr 位进行 Hf 原子替代, Ni 位进行 Pt 原子替代以调控该合金的构型熵, 并研究构型熵对热电性能的影响。本工作优化了  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.85}Pt_{0.15}Sn$  在 673 K 的最小晶格热导率和双极扩散热导率之和为  $2.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 与 ZrNiSn 相比降低了约 58%。这一发现为降低 ZrNiSn 基合金的晶格热导率提供了一种有效的策略, 有助于改善材料的热电性能。

**关键词:** 高熵; half-Heusler 合金; 热电材料; 晶格热导率

中图分类号: O472 文献标志码: A

## Inhibition of Lattice Thermal Conductivity of ZrNiSn-based Half-Heusler Thermoelectric Materials by Entropy Adjustment

WANG Pengjiang<sup>1</sup>, KANG Huijun<sup>1</sup>, YANG Xiong<sup>1</sup>, LIU Ying<sup>2</sup>, CHENG Cheng<sup>1</sup>, WANG Tongmin<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology (Liaoning Province), School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Key Laboratory of Material Modification by Laser, Ion and Electron Beams, Ministry of Education, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler materials were hindered due to their high thermal conductivity. In order to reduce the lattice thermal conductivity, the high-entropy alloys ZrNiSn and  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{1-x}Pt_xSn$  ( $x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ ) were prepared by levitation melting and spark plasma sintering. Configurational entropy of the alloys was manipulated by Hf substitution for Zr and Pt substitution for Ni. Effects of configuration entropy on the thermoelectric properties were investigated. The results showed that the minimum sum of lattice thermal conductivity and bipolar thermal conductivity ( $\kappa_l + \kappa_b$ ) at 673 K for  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.85}Pt_{0.15}Sn$  was optimized at  $2.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , which was significantly reduced by about 58% when compared with ZrNiSn. This finding provides an effective strategy for reducing lattice thermal conductivity of ZrNiSn-based alloy to offer great potential for further improvement of thermoelectrics.

**Key words:** high entropy; half-Heusler alloy; thermoelectric material; lattice thermal conductivity

收稿日期: 2021-10-05; 收到修改稿日期: 2021-11-28; 网络出版日期: 2021-12-02

基金项目: 国家自然科学基金(51971052, 51774065); 辽宁省“兴辽英才计划”(XLYC2007183, XLYC1808005); 大连市科技创新基金(2020JJ25CY002, 2020JJ26GX045)

National Natural Science Foundation of China (51971052, 51774065); Liaoning Revitalization Talents Program (XLYC2007183, XLYC1808005); Innovation Foundation of Science and Technology of Dalian (2020JJ25CY002, 2020JJ26GX045)

作者简介: 王鹏将(1996-), 男, 硕士研究生. E-mail: wpj@mail.dlut.edu.cn

WANG Pengjiang (1996-), male, Master candidate. E-mail: wpj@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 康慧君, 教授. E-mail: kanghuijun@dlut.edu.cn

KANG Huijun, professor. E-mail: kanghuijun@dlut.edu.cn

能源危机日益严重,然而社会生产中利用的能量超过三分之二以废热的形式排放到大气中。如果能够捕获这部分能量将会产生巨大的经济和社会效益。热电材料能够将热能直接转化为电能<sup>[1]</sup>,这为回收利用废热,缓解能源危机提供了一条有效的途径。热电材料的转换效率主要由无量纲的热电优值  $ZT=S^2\sigma T/\kappa$  决定,其中  $S$ 、 $T$ 、 $\sigma$  和  $\kappa$  分别为 Seebeck 系数、热力学温度、电导率和热导率。 $\kappa$  可分为三部分,即  $\kappa=\kappa_e+\kappa_l+\kappa_b$ ,其中  $\kappa_l$  为晶格热导率, $\kappa_e$  为电子热导率, $\kappa_b$  为双极扩散热导率。材料的电输运性能用功率因子(PF= $S^2\sigma$ )表示。理想的热电材料应具有像玻璃一样的低热导率和像晶体一样的高电导率,这样的热电材料简明地定义为“声子玻璃-电子晶体”<sup>[2]</sup>。但这些热电参数和载流子浓度  $n$  具有很强的依赖关系,相互耦合<sup>[3]</sup>。因此,对热电材料领域而言,如何有效提高  $ZT$  值一直是一个巨大的挑战<sup>[4-5]</sup>。目前,提高热电材料性能的方法包括通过优化掺杂和能带工程来提高功率因子<sup>[6-10]</sup>以及纳米结构化来降低晶格热导率<sup>[3,7,11-14]</sup>等。近年来,在众多热电材料中 half-Heusler(HH)合金具有功率因子高<sup>[15-16]</sup>、高温稳定性良好<sup>[13]</sup>和机械性能高<sup>[17]</sup>等优势,作为一种有前途的中高温热电材料受到了广泛关注。

HH 合金可用化学式 ABX 表示,具有 MgAgAs 型结构,空间群为  $F\bar{4}3m$ <sup>[15]</sup>。ABX 中的 A、B 和 X 分别代表元素周期表左边副族元素(Ti、Zr、Nb、Hf 等)、过渡族元素(Co、Fe、Ni 等)和主族元素(Sn、Sb 等)。HH 合金的晶体结构包括三套相互嵌套的面心立方亚晶格和一套空的面心立方亚晶格,其中 A、B、X 三种元素的原子各占据一套亚晶格。这三个晶格位置都可以被其它原子替换,为调节 HH 合金的功率因子和热导率提供了许多可能性<sup>[18]</sup>。

ZrNiSn 合金作为 HH 合金中的典型代表,近年来在中高温热电材料领域备受关注。ZrNiSn 合金的电性能较为优越,室温下的 Seebeck 系数约为  $-230\ \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ,电导率高达  $10^5\ \text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ <sup>[17]</sup>。然而,其热导率较高,室温下约为  $6\sim 10\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ <sup>[17,19-20]</sup>。这也是限制其热电性能进一步提高的关键因素<sup>[21]</sup>。目前,ZrNiSn 性能优化的策略主要有两种<sup>[22]</sup>:一是在 Sn 位进行 Sb 或 Ta 掺杂以调控载流子浓度<sup>[17]</sup>,通常优化的载流子浓度范围在  $10^{19}\sim 10^{20}\ \text{cm}^{-3}$  时  $ZT$  最高;二是在 Zr 位和 Ni 位进行原子替代,引入点缺陷而引起质量波动和应力场波动,可以有效散射声子,显著降低晶格热导率。Liu 等<sup>[23]</sup>对 ZrNiSn 合金的 Zr 位进行 Hf 固溶,通过引入 Zr/Hf 原子无序有效地降低晶格热导率。Xie 等<sup>[24]</sup>通过 Pt 和 Hf 等电子合金化,在增强点缺陷散射、降低晶格热导率的同时

减少合金散射势来避免大的有效质量所引起的载流子迁移率恶化。

近年来,有学者提出高熵合金设计理念。该合金至少包含五种等量或近似等量的元素<sup>[25-26]</sup>,从而产生高的混合熵和四种独特的效应:高熵效应、延缓扩散效应、晶格扭曲效应和鸡尾酒效应<sup>[27-28]</sup>。研究发现,这四种效应可以同时提高材料的力学性能和物理性能。这种合金设计思想已经应用到了超导<sup>[29]</sup>、储氢<sup>[30]</sup>、电池<sup>[31]</sup>和热电<sup>[32-33]</sup>等材料领域。高熵效应使合金容易形成低畸变能的高对称性晶体结构,从而产生高的 Seebeck 系数<sup>[32]</sup>;延缓扩散效应有利于合金获得大量纳米-微米尺度的多级微观结构,从而散射不同频率的声子,有效降低  $\kappa_l$ ;晶格扭曲效应是在同一格点位置的主元素和固溶元素之间存在大的质量差异和原子尺寸差异,在合金中引入大量点缺陷、质量波动和应力场波动,从而阻碍高频声子的传输,在对电子散射影响较小的情况下有效降低  $\kappa_l$ <sup>[34]</sup>;鸡尾酒效应使合金能够继承各主要元素的特性,例如添加热导率低的元素可以降低合金整体的热导率。因此,高熵合金设计思想应用于 HH 合金中可以有效解决 HH 合金热导率高的问题。

本研究采用高熵合金策略来降低  $\kappa_l$ ,具体是通过改变 Pt 的固溶量来调控 ZrNiSn 合金的构型熵。采用磁悬浮熔炼和放电等离子烧结的方法制备不同构型熵的  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$  高熵 HH 合金,并系统研究构型熵对该合金的热电性能的影响规律。

## 1 实验方法

### 1.1 块体材料制备

将高纯原材料 Zr(99.95%)、Hf(99.9%)、Ni(99.99%)、Pt(99.99%)、Sn(99.999%)按化学计量比 ZrNiSn 和  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$  ( $x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ )进行称量。然后将配置的原材料放入坩埚,在纯氩气氛下用磁悬浮熔炼炉反复熔炼至少 4 次。将熔炼得到的铸锭破碎后湿法球磨(Pulverisette 4, Fritsch, 德国)成粉体。最后,将粉体放入手套箱中干燥后装入石墨模具中,采用放电等离子烧结炉(SPS, SPS-30, Chen Hua, 中国)在 1123 K, 100 MPa 轴向压力下烧结 15 min。

### 1.2 材料表征

使用 Seebeck 系数/电阻率测量仪(LSR-3, Linseis, 德国)测量 Seebeck 系数和电导率。热导率通过公式  $\kappa=D\rho C_p$  计算,其中  $D$  是热扩散系数, $\rho$  是密度, $C_p$  是比热容。 $D$  在激光热导仪(LFA457 MicroFlash,

Netzsch, 德国)上使用激光闪光法测得;  $\rho$  用阿基米德排水法测得;  $C_p$  用高温型差示扫描量热仪 (Differential Scanning Calorimetry, 404 F3 Pegasus, Netzsch, 德国)测得。采用 Cu  $K\alpha$  射线, 在  $6^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  扫描速率下, 用 X 射线衍射 (X-ray Diffraction, Empyrean, PANalytical, 荷兰)研究试样的相结构。使用电子探针 (Electron Probe Micro-analyzer, JXA-8530F PLUS, JEOL, 日本)测定元素分布。

## 2 结果与讨论

### 2.1 成分表征

对 SPS 烧结后的 ZrNiSn 和  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$  块体试样进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示。所有试样的主要衍射峰与 ZrNiSn 的标准衍射峰吻合, 表明制备的所有块体材料均为单相, 没有明显的杂相生成。由于 Pt 的原子尺寸比 Ni 大, 随着 Pt 含量增加, 衍射峰向更低的角度偏移, 说明 Pt 已成功固溶在基体晶格中。

图 2 为  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$  试样的二次电子照片, 通过仔细观察, 所有试样的表面均光滑致密, 孔隙不明显。这表明通过磁悬浮熔炼结合放电等离子体烧结技术制备的试样的致密度较高, 有利于试样的力学性能和电导率的提高。

为了确定试样的均匀性, 对  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{0.85}\text{Pt}_{0.15}\text{Sn}$  试样进行 EPMA 元素面扫描分析, 结果如图 3 所示。从图中可以看出, 所有元素分布比较均匀, 没有观察到明显的团聚现象。这再次表明 Pt 原子成功取代了 Ni 原子, 进入 ZrNiSn 基体中相应的晶格位置。

### 2.2 电输运性质

ZrNiSn 和  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$  试样的电学性能如图 4 所示。图 4(a)为样品的电导率随温度的变化, 可以看出, 试样的电导率均随温度升高而逐渐增

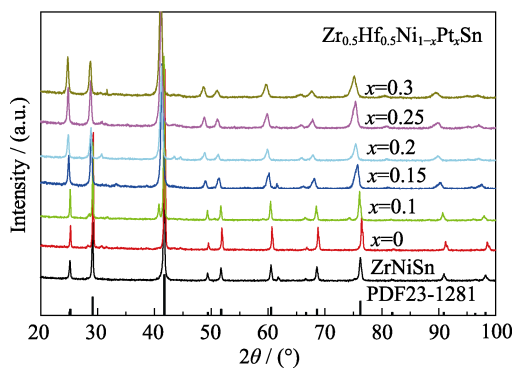


图 1 ZrNiSn 和  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$  的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of ZrNiSn and  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$

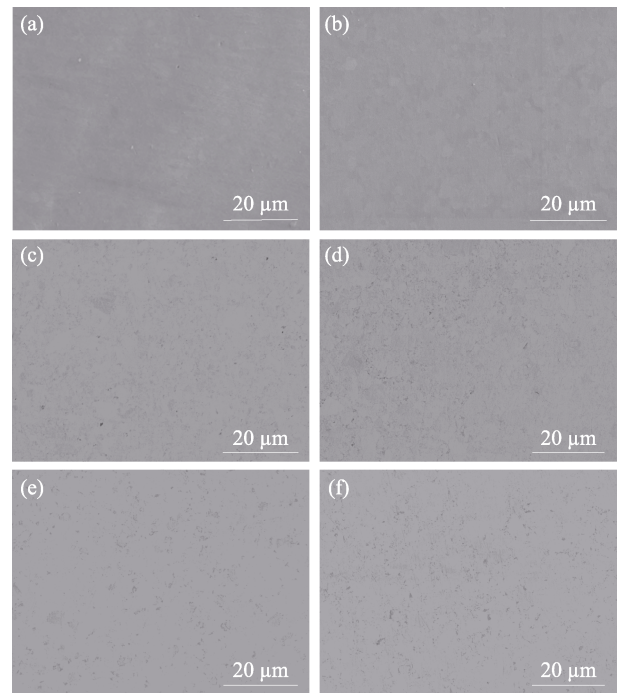


图 2  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$  的二次电子照片  
Fig. 2 Secondary electron images of  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$   
(a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.1$ ; (c)  $x=0.15$ ; (d)  $x=0.2$ ; (e)  $x=0.25$ ; (f)  $x=0.3$

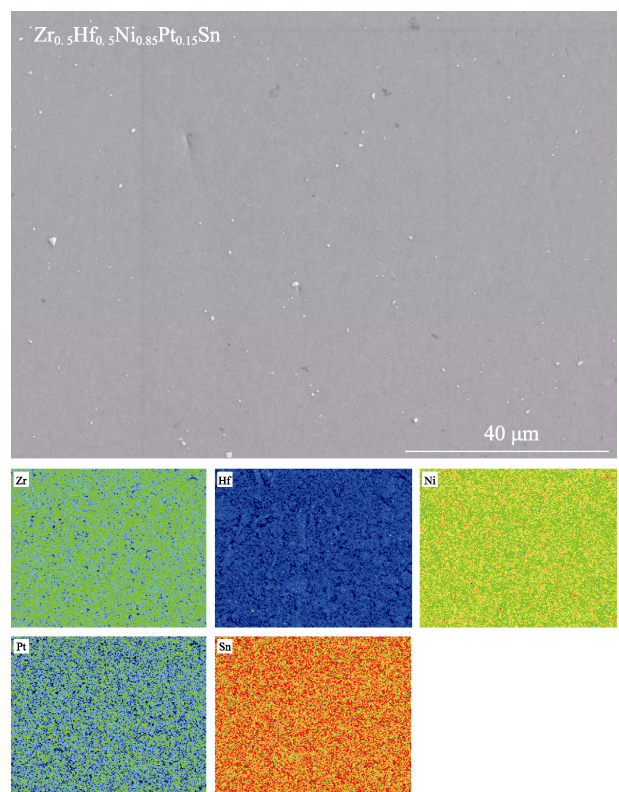


图 3  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{0.85}\text{Pt}_{0.15}\text{Sn}$  试样的元素面扫描 EPMA 图  
Fig. 3 EPMA elemental mappings of nominal  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{0.85}\text{Pt}_{0.15}\text{Sn}$  sample

大, 表现为半导体传输特性。样品的电导率升高主要是载流子浓度增加导致的。文献[17]中报道的 ZrNiSn 基体的载流子浓度和迁移率随温度的变化

规律分别为  $n \propto T^{1.5}$  和  $\mu \propto T^{-0.5}$ 。根据电导率的表达式( $\sigma = ne\mu$ ), ZrNiSn 基体的电导率满足  $\sigma \propto T^{1.0}$  的变化规律。另外, 在整个测试温度区间内, 样品的电导率随固溶 Pt 元素含量增加而逐渐降低。

为进一步揭示电导率变化机制, 对样品进行室温下载流子浓度和载流子迁移率的测试, 测试结果如图 4(b)所示。当只固溶 Hf 元素时, 试样的载流子浓度和载流子迁移率增加, 因此电导率增大。与 Hf 单掺杂试样相比, 随着固溶 Pt 元素含量增加, 试样的载流子浓度变化不大, 而载流子迁移率随固溶 Pt 元素含量增加而明显降低, 综合作用使试样的电导率降低。迁移率降低的主要原因是 Pt 元素固溶会强化载流子的合金散射<sup>[23]</sup>。晶格位置的 Pt(原子半径 139 pm)和 Ni(原子半径 124 pm)随机分布且具有较大的原子半径差, 对周期性势场会产生微扰作用, 导致载流子散射增强, 从而降低载流子迁移率。

所有试样的 Seebeck 系数如图 4(c)所示。适用于单带模型的简并半导体的 Seebeck 系数可用公式(1)表示为<sup>[31]</sup>:

$$S = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3} \quad (1)$$

其中,  $k_B$  是玻尔兹曼常数( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $h$  是普朗克常数( $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ),  $m^*$  是载流子有效质量。

由该公式可知, Seebeck 系数与载流子有效质量、温度和载流子浓度有关。Pt 取代 Ni 对 ZrNiSn 基体的有效质量影响很小<sup>[24]</sup>, 所以  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$  的 Seebeck 系数主要受载流子浓度的影响。固溶 Pt 和 Hf 元素后, 样品的载流子浓度升高, 相应的 Seebeck 系数下降。随着温度升高, 所有试样的 Seebeck 系数的绝对值均出现先升高后降低的现象, 这是高温下少数载流子本征激发产生的双极扩散效应导致的。

图 4(d)为利用公式  $\text{PF} = S^2 \sigma$  计算获得的所有试样的功率因子随温度的变化。所有试样的功率因子在测试温度范围内均随温度升高而增大。然而, 由于 Seebeck 系数大幅降低, 所有  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$  试样的功率因子均低于 ZrNiSn 基体。

### 2.3 热输运性质

ZrNiSn 和  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$  试样的热扩散系数和比热容随温度的变化如图 5(a)所示。随着温度升高, 热扩散系数出现先降低后升高的趋势。Pt 和 Hf 固溶使热扩散系数显著降低, 但 Pt 固溶量达到  $x=0.15$  后热扩散系数不再降低, 而是在一定范围内波动。所有试样的比热容均随温度升高而增加(图 5(b))。随着 Pt 固溶量增加, 试样的平均原子质量增加, 导致比热容降低。

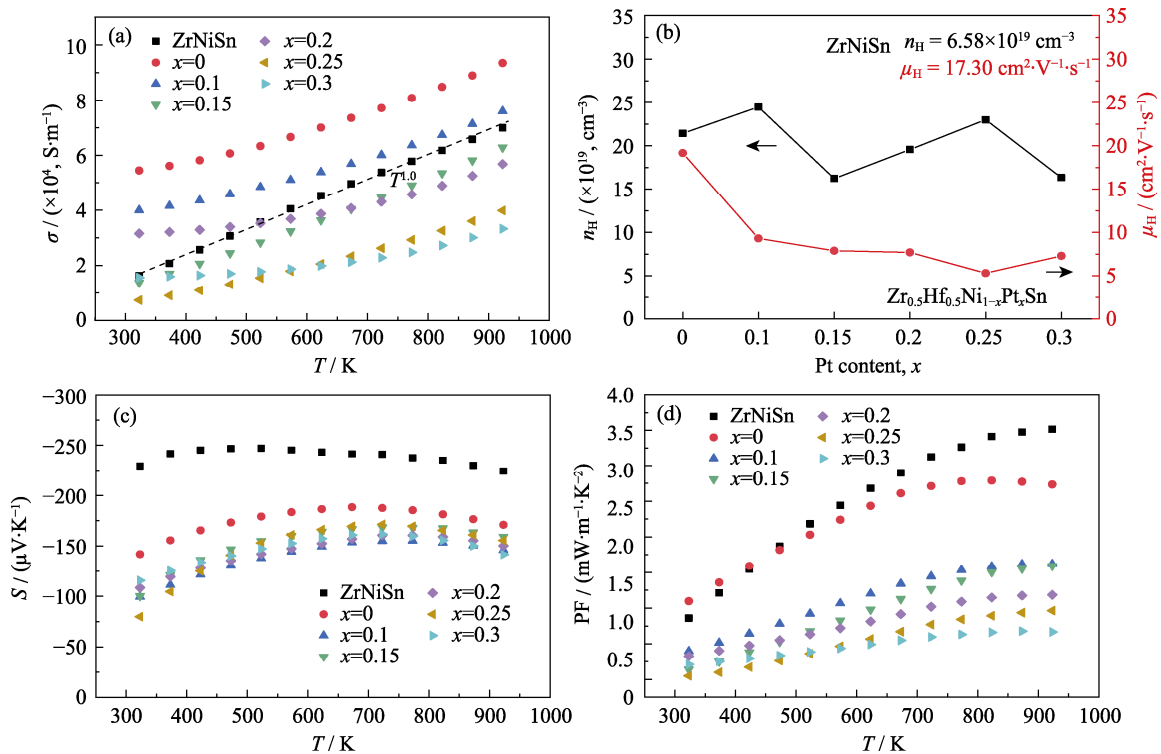


图 4 ZrNiSn 和  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$  试样的(a)电导率与温度的变化关系, (b)室温载流子浓度和迁移率与 Pt 掺杂量的变化关系, (c)Seebeck 系数和(d)功率因子与温度的变化关系

Fig. 4 (a) Temperature dependence of electrical conductivity, (b) room temperature carrier concentration and carrier mobility varied with Pt content, temperature dependence of (c) Seebeck coefficient and (d) power factor of ZrNiSn and  $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{Ni}_{1-x}\text{Pt}_x\text{Sn}$

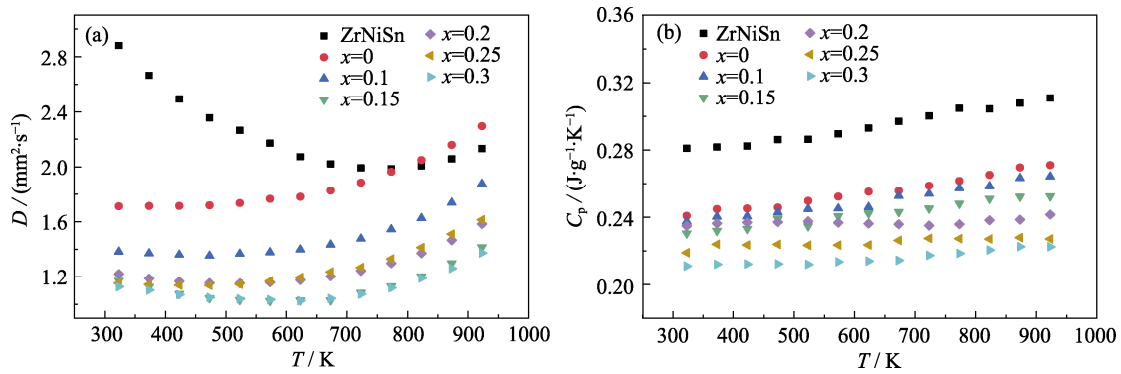


图 5 ZrNiSn 和  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{1-x}Pt_xSn$  试样的(a)热扩散系数和(b)比热容与温度的变化关系

Fig. 5 Temperature dependence of (a) thermal diffusivity and (b) specific heat capacity for ZrNiSn and  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{1-x}Pt_xSn$  samples

根据 Wiedemann-Franz 定律, 电子热导率的表达式为  $\kappa_e = LT/\rho$ , 其中  $L$  (本文选取为  $2.0 \times 10^{-8} V^2 \cdot K^{-2}$ ) 为洛伦兹常数<sup>[36]</sup>。  $(\kappa_l + \kappa_b)$  可以通过  $\kappa$  减去  $\kappa_e$  计算得到。图 6(a) 为总热导率随温度的变化, 可以看出在整个测量温度范围内, 所有  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{1-x}Pt_xSn$  试样的  $\kappa$  均较低, 说明通过高熵合金设计有效降低了  $\kappa$ 。当温度大于 700 K 时, 所有试样的总热导率呈现随温度升高而增大的趋势, 这主要是双极效应导致的。当温度较高时, 试样会本征激发, 产生空穴-电子对, 它们在输运过程发生复合而放出热量, 导致额外的热导率。Pt 和 Hf 元素固溶后, 样品的总热导率随温

度的变化较小, 其主要原因如下。一方面, Pt 和 Hf 固溶在样品中引入了大量点缺陷、质量波动和应力场波动, 从而通过干扰中高频声子传输来降低热导率。因此, 固溶 Pt 和 Hf 后热导率大幅降低, 尤其是在室温范围附近热导率降至接近理论极限, 这使得温度较低时样品的热导率随温度变化的下降趋势变得不明显。另一方面, 由于高温情况下本征激发的空穴-电子对在输运过程中会发生复合, 产生了额外的热导率, 因此在高温范围热导率随温度变化而升高。在 923 K 时,  $\kappa$  从 ZrNiSn 基体的  $5.5 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$  减小到  $x=0.3$  时的  $3.3 W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 。图 6(b, c) 分别为

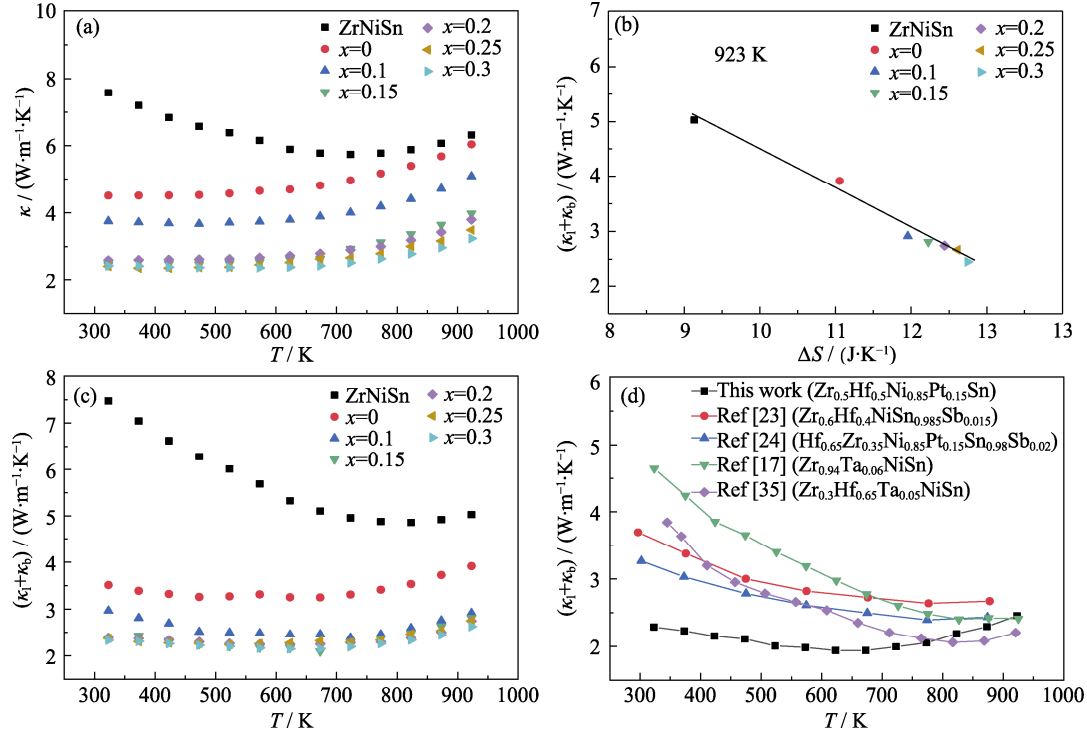


图 6 (a) ZrNiSn 和  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{1-x}Pt_xSn$  试样总热导率与温度的变化关系, (b) 923 K 时  $(\kappa_l + \kappa_b)$  与构型熵的变化关系, (c)  $(\kappa_l + \kappa_b)$  与温度的变化关系, (d) 不同样品的  $(\kappa_l + \kappa_b)$  的对比<sup>[17,23-24,35]</sup>

Fig. 6 (a) Temperature dependence of total thermal conductivity, (b) change of lattice thermal conductivity with configuration entropy at 923 K, (c) temperature dependence of lattice thermal conductivity of  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{1-x}Pt_xSn$  ( $x=0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$ ), and (d) comparison of lattice thermal conductivity of different samples<sup>[17,23-24,35]</sup>

923 K 时 $(\kappa_1+\kappa_b)$ 随构型熵的变化和 $(\kappa_1+\kappa_b)$ 随温度的变化,可以看出,随着 Pt 和 Hf 的固溶量增加,试样的构型熵也同时增大,导致试样的 $(\kappa_1+\kappa_b)$ 显著降低。这主要是因为高熵合金的晶格畸变效应能够产生较大的质量波动和应力场波动,强化了高频声子散射,从而降低了晶格热导率<sup>[37]</sup>。Pt 固溶量  $x>0.15$ , 样品构型熵的增加幅度减小,且样品中各散射机制对声子的散射逐渐接近极限,所以对样品的晶格热导率的抑制作用逐渐减弱。在 673 K 时,  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.85}Pt_{0.15}Sn$  的 $(\kappa_1+\kappa_b)$ 降至  $2.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 较 ZrNiSn 基体降低了约 58%。另外,本研究获得的 $(\kappa_1+\kappa_b)$ 值低于很多文献<sup>[17,23-24,35]</sup>中报道的 ZrNiSn 基热电材料,如图 6(d)所示。

## 2.4 热电优值

综合上文的 Seebeck 系数、电导率和热导率等结果可得到 ZrNiSn 和  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{1-x}Pt_xSn$  试样的 ZT 随温度的变化,如图 7 所示。在 873 K 时,  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.85}Pt_{0.15}Sn$  试样的最高 ZT 为 0.43。虽然通过高熵合金设计思想, Pt 和 Hf 固溶有效降低了晶格热导率,但同时 Seebeck 系数的绝对值随着构型熵的增加而大幅降低,导致试样的 ZT 随着 Pt 含量继续增加呈现降低的趋势。在后续工作中,有望通过合理的成分设计,结合熵工程和其它优化策略,在电性能降幅不大的情况下有效降低热导率,进一步提升 HH 合金的热电性能和力学性能。

## 3 结论

使用磁悬浮熔炼和放电等离子烧结技术可制备成分均匀的  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{1-x}Pt_xSn$  ( $x\leq 0.3$ ) 试样。通过改变元素 Hf 和 Pt 的固溶量以调控 ZrNiSn 基 half-Heusler 热电材料的构型熵。在高熵效应的作用下,构型熵增大可增强声子散射,显著降低试样的 $(\kappa_1+\kappa_b)$ 。在 673 K 时,  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.85}Pt_{0.15}Sn$  获得最低的 $(\kappa_1+\kappa_b)$ 为  $2.1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 较 ZrNiSn 基体降低

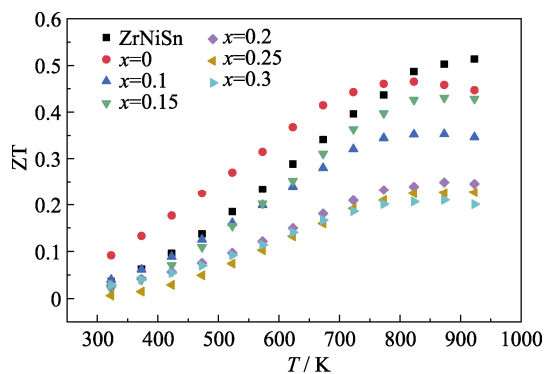


图 7 ZrNiSn 和  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{1-x}Pt_xSn$  试样的 ZT  
Fig. 7 ZT of ZrNiSn and  $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{1-x}Pt_xSn$  samples

了约 58%。研究结果表明,高熵合金设计思想对于降低 ZrNiSn 合金材料的热导率具有积极作用。为进一步提高材料的热电性能,成分设计以及多策略协同优化在不降低电性能的情况下对 ZrNiSn 进行熵调控,预计会获得更好的结果。

## 参考文献:

- [1] CHEN Z Y, GAO B, TANG J, *et al.* Low lattice thermal conductivity by alloying SnTe with AgSbTe<sub>2</sub> and CaTe/MnTe. *Applied Physics Letters*, 2019, **115**(7): 0739031.
- [2] GLEN A S. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling. CRC Handbook of Thermoelectrics. Boca Raton: CRC Press, 1995.
- [3] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, **7**(2): 105–114.
- [4] CHANG C, WU M H, HE D S, *et al.* 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals. *Science*, 2018, **360**(6390): 778–782.
- [5] LI J, WANG Y, YANG X, *et al.* Processing bulk insulating CaTiO<sub>3</sub> into a high-performance thermoelectric material. *Chemical Engineering Journal*, 2022, **428**: 131121.
- [6] MA Y, HEIJL R, PALMQVIST A E C. Composite thermoelectric materials with embedded nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 2013, **48**(7): 2767–2778.
- [7] ZHU T J, LIU Y T, FU C G, *et al.* Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2017, **29**(14): 1605884.
- [8] FANG T, ZHENG S Q, ZHOU T, *et al.* Computational prediction of high thermoelectric performance in p-type half-Heusler compounds with low band effective mass. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, **19**(6): 4411–4417.
- [9] MAKONGO J P A, MISRA D K, ZHOU X Y, *et al.* Simultaneous large enhancements in thermopower and electrical conductivity of bulk nanostructured half-Heusler alloys. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(46): 18843–18852.
- [10] GALAZKA K, XIE W J, POPULOH S, *et al.* Tailoring thermoelectric properties of  $Zr_{0.43}Hf_{0.57}NiSn$  half-Heusler compound by defect engineering. *Rare Metals*, 2020, **39**(6): 659–670.
- [11] BOS J W G, DOWNIE R A. Half-Heusler thermoelectrics: a complex class of materials. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 2014, **26**(43): 433201.
- [12] ZHU T J, FU C G, XIE H H, *et al.* High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**(19): 1500588.
- [13] LIU Y F, SAHOO P, MAKONGO J P A, *et al.* Large enhancements of thermopower and carrier mobility in quantum dot engineered bulk semiconductors. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(20): 7486–7495.
- [14] ALIABAD H A R, NODEHI Z, MALEKI B, *et al.* Electrical and thermoelectric properties of half-Heusler ZrNiPb under pressure in bulk and nanosheet structures for energy conversion. *Rare Metals*, 2019, **38**(11): 1015–1023.
- [15] GRAF T, FELSER C, PARKIN S S P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds. *Progress in Solid State Chemistry*, 2011, **39**(1): 1–50.
- [16] YANG X, LIU D Q, LI J B, *et al.* Top-down method to fabricate  $TiNi_{1-x}Sn$  half-Heusler alloy with high thermoelectric performance. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, **87**: 39–45.
- [17] YANG X, JIANG Z, KANG H J, *et al.* Enhanced thermoelectric

- performance of  $Zr_{1-x}Ta_xNiSn$  half-Heusler alloys by diagonal-rule doping. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2020, **12**(3): 3773–3783.
- [18] YAN J L, LIU F S, MA G H, *et al.* Suppression of the lattice thermal conductivity in NbFeSb-based half-Heusler thermoelectric materials through high entropy effects. *Scripta Materialia*, 2018, **157**: 129–134.
- [19] SHEN Q, CHEN L, GOTO T, *et al.* Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds. *Applied Physics Letters*, 2001, **79**(25): 4165–4167.
- [20] YANG X, JIANG Z, LI J B, *et al.* Identification of the intrinsic atomic disorder in ZrNiSn-based alloys and their effects on thermoelectric properties. *Nano Energy*, 2020, **78**: 105372.
- [21] SCHWALL M, BALKE B. Phase separation as a key to a thermoelectric high efficiency. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(6): 1868–1872.
- [22] XIE W J, WEIDENKAFF A, TANG X F, *et al.* Recent advances in nanostructured thermoelectric half-Heusler compounds. *Nanomaterials-Basel*, 2012, **2**(4): 379–412.
- [23] LIU Y T, XIE H H, FU C G, *et al.* Demonstration of a phonon-glass electron-crystal strategy in (Hf,Zr)NiSn half-Heusler thermoelectric materials by alloying. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(45): 22716–22722.
- [24] XIE H H, WANG H, PEI Y Z, *et al.* Beneficial contribution of alloy disorder to electron and phonon transport in half-Heusler thermoelectric materials. *Advanced Functional Materials*, 2013, **23**(41): 5123–5130.
- [25] SENKOV O N, MILLER J D, MIRACLE D B, *et al.* Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases. *Nature Communications*, 2015, **6**: 6529.
- [26] ZHANG Y, ZUO T T, TANG Z, *et al.* Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 2014, **61**: 1–93.
- [27] YEH J W, CHEN S K, LIN S J, *et al.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, **6**(5): 299–303.
- [28] CANTOR B, CHANG I T H, KNIGHT P, *et al.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing*, 2004, **375**: 213–218.
- [29] KOZELJ P, VRTNIK S, JELEN A, *et al.* Discovery of a superconducting high-entropy alloy. *Physical Review Letters*, 2014, **113**(10): 107001.
- [30] KAO Y F, CHEN S K, SHEU J H, *et al.* Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi<sub>x</sub>V<sub>y</sub>Zr<sub>z</sub> alloys. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(17): 9046–9059.
- [31] BERARDAN D, FRANGER S, MEENA A K, *et al.* Room temperature lithium superionic conductivity in high entropy oxides. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, **4**(24): 9536–9541.
- [32] LIU R H, CHEN H Y, ZHAO K P, *et al.* Entropy as a gene-like performance indicator promoting thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2017, **29**(38): 1702712.
- [33] SHAFEIE S, GUO S, HU Q, *et al.* High-entropy alloys as high-temperature thermoelectric materials. *Journal of Applied Physics*, 2015, **118**(18): 184905.
- [34] YANG Q Y, QIU P F, SHI X, *et al.* Application of entropy engineering in thermoelectrics. *Journal of Inorganic Materials*, 2021, **36**(4): 347–354.
- [35] GALAZKA K, POPULOH S, XIE W J, *et al.* Improved thermoelectric performance of  $(Zr_{0.3}Hf_{0.7})NiSn$  half-Heusler compounds by Ta substitution. *Journal of Applied Physics*, 2014, **115**(18): 183704.
- [36] XIE W J, YAN Y G, ZHU S, *et al.* Significant ZT enhancement in p-type Ti(Co,Fe)Sb-InSb nanocomposites via a synergistic high-mobility electron injection, energy-filtering and boundary-scattering approach. *Acta Materialia*, 2013, **61**(6): 2087–2094.
- [37] YANG J, MEISNER G P, CHEN L. Strain field fluctuation effects on lattice thermal conductivity of ZrNiSn-based thermoelectric compounds. *Applied Physics Letters*, 2004, **85**(7): 1140–1142.