

# Термоэлектрические свойства сплава Гейслера Fe-V-Al с избытком Al и недостатком Fe

© А.В. Ховайло, Е.А. Колесников, Е.В. Аргунов, В.В. Ховайло, Д.Ю. Карпенков

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

E-mail: khovailov2002@gmail.com

Поступила в Редакцию 17 июля 2024 г.

В окончательной редакции 24 июля 2024 г.

Принята к публикации 24 июля 2024 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований термоэлектрических свойств сплава Гейслера  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$   $p$ -типа. Сравнение электрического сопротивления  $\rho$  и коэффициента Зеебека  $S$ , измеренных в температурном интервале 300–475 К, с данными, опубликованными для других сплавов Fe-V-Al  $p$ -типа, указывает, что  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  обладает наименьшим значением  $\rho$  и одним из наибольших значений  $S$ . Это приводит к одному из рекордных значений фактора мощности  $PF \approx 1.7 \text{ мВт}/(\text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2})$  (при  $T = 384 \text{ К}$ ) в  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$ , что на порядок превышает  $PF$  в стехиометрическом  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Результаты измерений теплопроводности  $\kappa$  показали высокие значения  $\kappa (\approx 11 \text{ Вт}/(\text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}))$  у исследуемого соединения, что сравнимо с теплопроводностью стехиометрического  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ .

**Ключевые слова:** сплавы Гейслера, электродуговая плавка, транспортные свойства, фактор мощности.

DOI: 10.61011/FTP.2024.05.58761.22T

## 1. Введение

Сплавы Гейслера представляют собой тройные интерметаллические соединения и в общем случае подразделяются на два класса. Соединения первого типа, так называемые полные сплавы Гейслера, имеют стехиометрию  $\text{X}_2\text{YZ}$  и структурный тип кубической кристаллической решетки  $\text{L}_{21}$ . Ко второму классу относятся так называемые соединения полу-Гейслера, которые имеют стехиометрию  $\text{XYZ}$  и  $\text{C}_{1b}$  тип кубической кристаллической решетки. В обоих случаях элементы X, Y — это переходные металлы 4–11 групп, а Z — элементы основной группы (Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Sb) [1].

Стабильность сплавов Гейслера по большей части определяется правилом валентных электронов. Так, для сплавов  $\text{XYZ}$  это число равно 18, а для  $\text{X}_2\text{YZ}$  — 24. Отклонения от этих значений в большинстве случаев приводят к нестабильности соединения. Однако недавно было предположено [2], что за счет введения дефектов могут быть получены сплавы полу-Гейслера с 18 валентными электронами из нестабильных соединений с числом валентных электронов, равных 19. Используя этот подход, в работе [3] исследовался сплав, близкий по составу к  $\text{Fe}_{1.25}\text{VAl}$  — нестехиометрическому полному сплаву Гейслера с числом валентных электронов, равных 18, скорректированным до этого значения за счет введения вакансий.

По сравнению с полу-гейслеровыми сплавами, термоэлектрическая добротность  $zT$  полных сплавов Гейслера существенно ниже [4]. Тем не менее полные сплавы Гейслера, в частности  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ , привлекают существенный интерес исследователей ввиду нетоксичности и дешевизны составляющих химических элементов. Недавние исследования показали, что комплексное замещение по-

зиций ванадия и алюминия в стехиометрическом  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  позволяет повысить  $zT$  до  $\sim 0.34$  и достичь больших значений фактора мощности  $PF \approx 10 \text{ мВт}/(\text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2})$  в сплавах  $n$ -типа проводимости [5]. К тому же была установлена высокая растворимость алюминия в соединениях на основе  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  [6], позволяющая посредством изменения содержания этого компонента влиять на термоэлектрические свойства исходного соединения и достичь больших значений фактора мощности для сплавов  $p$ -типа проводимости. Цель данной работы — изучение влияния недостатка железа на термоэлектрические свойства сплава  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  с избытком алюминия.

## 2. Образцы и методы измерений

Сплав номинального состава  $\text{Fe}_{42}\text{V}_{25}\text{Al}_{33}$  (ат%) был получен в электродуговой печи с использованием чистых (Fe — 99.99%, V — 99.93%, Al — 99.99%) химических элементов. Потери веса при плавке не превышали 0.2%. Полученный слиток был помещен в кварцевую ампулу и подвержен отжигу в трубчатой печи при температуре 1073 К в течение 120 ч, после чего закален в холодной воде. Отожженный слиток был механически измельчен в ступе. Далее, посредством искрового плазменного спекания (ИПС), из порошка были получены образцы для измерений термоэлектрических свойств. ИПС проводился в вакууме при 1273 К, давлении прессования 65 МПа, со скоростями нагрева и охлаждения 30 и 50°С/мин соответственно.

Рентгенофазовый анализ проводился при комнатной температуре на дифрактометре Дифрей 401 с использованием  $\text{CrK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda = 2.2909 \text{ \AA}$ ). Анализ микроструктуры и химического состава проводился на

сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega 3SB, со встроенной установкой для энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Теплопроводность  $\kappa$  вычислялась по измеренной температурной зависимости коэффициента температуропроводности  $\chi$ , полученной методом лазерной вспышки на установке Netzsch LFA 447, с использованием формулы  $\kappa = C_p d \chi$ , где  $C_p$  — удельная теплоемкость, вычисляемая теоретически согласно модели Дебая,  $d$  — плотность, определяемая посредством метода гидростатического взвешивания. Электрическое сопротивление  $\rho$  и коэффициент Зеебека  $S$  измерялись на установке фирмы Криотел четырехзондовым и дифференциальным методами соответственно.

### 3. Результаты и обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 1. По наблюдаемым рефлексам можно заключить, что образец имеет ожидаемую для таких соединений кубическую решетку с параметром  $a = 0.5815$  нм, что немного выше, чем у стехиометрического  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  ( $a = 0.5762$  нм) [7,8]. Отсутствие сверхструктурных рефлексов (например, (111)) указывает на то, что исследуемый сплав  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  не обладает структурным упорядочением типа  $L2_1$ , свойственным для полностью упорядоченных сплавов Гейслера  $X_2YZ$ , а кристаллизуется в частично разупорядоченную структуру типа  $B2$ , в которой подрешетка V/Al разупорядочена [1]. Рефлексы от вторичных фаз на дифрактограмме не наблюдаются, что с учетом чувствительности прибора позволяет говорить о том, что, в случае наличия, их объемное содержание  $< 5\%$ .

Анализ изображений микроструктуры, полученных при помощи СЭМ, указывает на то, что помимо основной фазы в образце также присутствует незначительное количество вторичной фазы в виде небольших

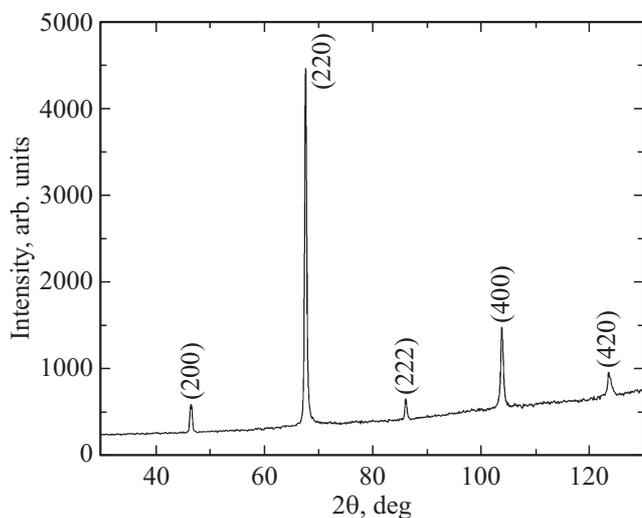


Рис. 1. Дифрактограмма  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$ .

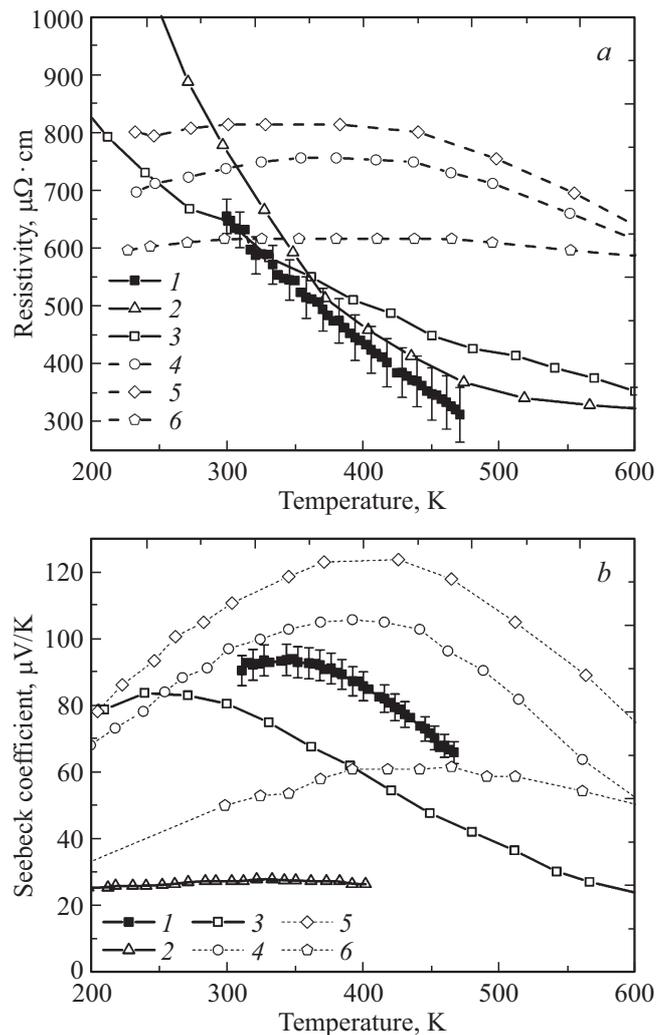


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления (a) и коэффициента Зеебека (b) в  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  (1). Для сравнения приведены литературные данные для  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  (2) [7],  $\text{Fe}_{2.08}\text{V}_{0.92}\text{Al}$  (3) [8],  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1.2}$ ,  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1.6}$  и  $\text{Fe}_2\text{VAl}_2$  (4–6) соответственно [6].

дендритных включений. Реальный химический состав образца, определенный с помощью ЭДС в нескольких точках шлифованной поверхности образца, был найден равным  $\text{Fe}_{42.1}\text{V}_{24.2}\text{Al}_{33.7}$  (ат%), что близко к номинальному составу ( $\text{Fe}_{42}\text{V}_{25}\text{Al}_{33}$ ). Определить химический состав вторичной фазы этим же методом не представляется возможным ввиду малых (несколько мкм) размеров включений этой фазы.

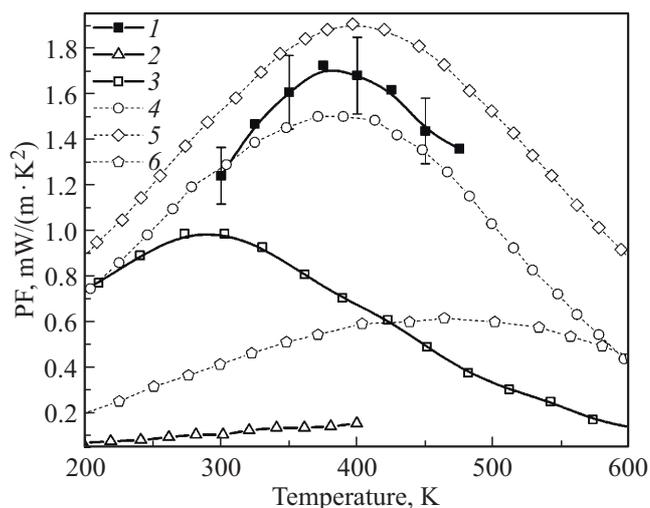
Температурные зависимости электрического сопротивления  $\rho$  и коэффициента Зеебека  $S$  представлены на рис. 2. Из рис. 2, a видно, что в измеренном диапазоне температур зависимость  $\rho(T)$  в  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  имеет полупроводниковый характер, понижаясь от значения  $\rho \approx 650$  мкОм · см при комнатной температуре до  $\rho \approx 320$  мкОм · см при  $T = 475$  К. Отметим, что полупроводниковый характер электрического сопротивления

является типичным поведением при  $T > 300$  К как в недопированных [3–5], так и в допированных [9,10] сплавах системы Fe-V-Al. Сравнивая значения  $\rho$  в исследуемом сплаве со значениями, измеренными для стехиометрического  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  (кривая 2), Fe-V-Al с избытком Fe (кривая 3) и с избытком Al (кривые 4–6), можно отметить, что  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  обладает наименьшим электросопротивлением из всех представленных материалов при температурах  $> 310$  К. При более низких температурах значения  $\rho$  в нашем образце превышают значения  $\rho$  в  $\text{Fe}_2\text{VAl}_2$ , электрическое сопротивление которого демонстрирует поведение, типичное для металлов, вплоть до  $T = 4$  К [6]. Малые значения электрического сопротивления в  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  могут быть обусловлены ростом концентрации носителей заряда (в нашем случае дырок, как будет показано далее) при замещении Fe на Al.

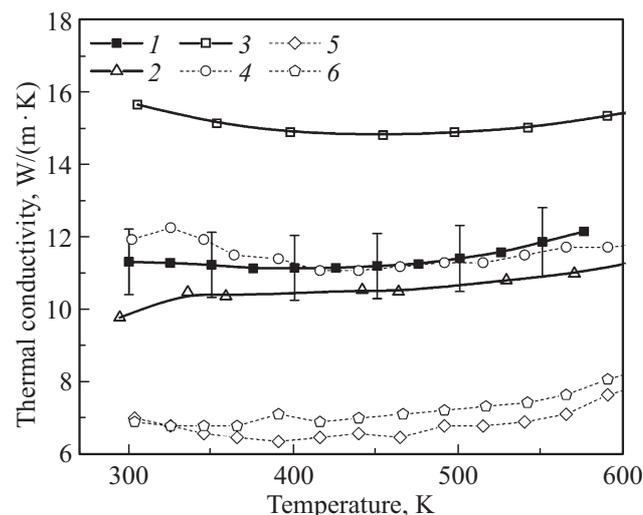
Результаты измерений коэффициента Зеебека  $S$  указывают на то, что  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  является полупроводником  $p$ -типа (рис. 2, *b*). Температурная зависимость  $S$  в  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  является типичной для вырожденных полупроводников. А именно из рис. 2, *b* видно, что при нагреве от комнатной температуры  $S$  вначале незначительно растет, достигая максимального значения  $S \approx 94$  мкВ/К при  $T = 350$  К, а затем понижается при дальнейшем увеличении температуры. Как правило, полупроводниковые сплавы на основе  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  часто демонстрируют пик на зависимости  $S(T)$  [3,5], который является следствием проявления биполярной проводимости. Значения  $S$  исследуемого сплава в несколько раз выше, чем у стехиометрического  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  и у сплава с избытком Fe, но меньше, чем у некоторых соединений с избытком Al (рис. 2, *b*).

Низкие значения электросопротивления наряду с относительно высоким коэффициентом Зеебека приводят к большим значениям фактора мощности  $PF$  (рис. 3). Необходимо отметить, что термоэлектрические материалы на основе  $\text{Fe}_2\text{VAl}$   $n$ -типа демонстрируют гигантские значения  $PF$ , достигающие  $\sim 10$  мВт/( $\text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ) [5], в то время как в материалах  $p$ -типа фактор мощности существенно ниже. Для материалов этого типа проводимости рекордное значение  $PF = 1.9$  мВт/( $\text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ) было достигнуто в сплаве  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1.6}$  [6]. Сравнение величин фактора мощности в материалах на основе  $\text{Fe}_2\text{VAl}$   $p$ -типа проводимости показывает (рис. 3), что фактор мощности для исследуемого в этой работе  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  является одним из наибольших, достигая значения  $PF \approx 1.7$  мВт/( $\text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$ ) при  $T = 384$  К.

Температурная зависимость теплопроводности  $\kappa$  в  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  представлена на рис. 4. Видно, что данный сплав характеризуется большой теплопроводностью, которая превышает  $\kappa$  в стехиометрическом  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . Теплопроводность  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  слабо зависит от температуры, повышаясь от значений  $\kappa \approx 11.3$  Вт/( $\text{м} \cdot \text{К}$ ) при комнатной температуре до  $\kappa \approx 12.2$  Вт/( $\text{м} \cdot \text{К}$ ) при  $T = 550$  К. Изученный в работе [6] сплав  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1.2}$  с небольшим избытком алюминия имеет схожие величины теплопроводности, в то время как соединения с большим со-



**Рис. 3.** Температурная зависимость фактора мощности в  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$ . Для сравнения приведены литературные данные для других полупроводников  $p$ -типа:  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  (2) [7],  $\text{Fe}_{2.08}\text{V}_{0.92}\text{Al}$  (3) [8],  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1.2}$ ,  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1.6}$  и  $\text{Fe}_2\text{VAl}_2$  (4–6) соответственно [6].



**Рис. 4.** Температурная зависимость теплопроводности в  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$ . Для сравнения приведены литературные данные для  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  (2) [7],  $\text{Fe}_{2.08}\text{V}_{0.92}\text{Al}$  (3) [8],  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1.2}$ ,  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1.6}$  и  $\text{Fe}_2\text{VAl}_2$  (4–6) соответственно [6].

держанием алюминия обладают значительно меньшими значениями  $\kappa$ .

#### 4. Заключение

В работе изучены термоэлектрические свойства сплава Гейслера  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$ , который характеризуется избытком алюминия и недостатком железа по сравнению со стехиометрическим составом. Сравнение свойств этого сплава со сплавами  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  других химических составов, но такого же типа проводимости показало, что

в измеренном температурном интервале  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  обладает наименьшими значениями электрического сопротивления. Это обусловлено, по-видимому, ростом концентрации носителей заряда при замещении Fe на Al. Наряду с этим  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  демонстрирует одно из наибольших значений коэффициента Зеебека, что позволяет достичь рекордных значений фактора мощности. Несмотря на это, высокие значения теплопроводности в  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  не позволили существенно повысить термоэлектрическую добротность  $zT$  этого материала. Однако, учитывая то, что изученный в данной работе образец  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  представлял собой крупнокристаллический спеченный порошок, можно предположить, что уменьшение размеров кристаллитов до субмикронного уровня позволит существенно уменьшить его теплопроводность и повысить таким образом  $zT$ .

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-12-00405).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] T. Graf, C. Felser, S.S.P. Parkin. *Progr. Solid State Chem.*, **39**, 1 (2011).
- [2] S. Anand, K. Xia, V.I. Hegde, U. Aydemir, V. Kocovski, T. Zhu, C. Wolverton, G.J. Snyder. *Energy Environ. Sci.*, **11**, 1480 (2018).
- [3] A. Khovailo, A. Murtazin, E. Kolesnikov, E. Argunov, D. Karpenkov, A. Shubin, I. Bazhenova, A. Khvan, A. Bogach, E.M. Elshly. *MRS Advances*, **8**, 681 (2023).
- [4] A. Bharwdaj, K. Singh, S. Patnaik, Y.N. Parkhomenko, Y. Nishino, V. Khovaylo. *Nanotechnol. Russ.*, **14**, 281 (2019).
- [5] F. Garmroudi, A. Riss, M. Parzer, N. Reumann, H. Müller, E. Bauer, S. Khmelevskiy, R. Podlousky, T. Mori, K. Tobita, Y. Katsura, K. Kimura. *Phys. Rev. B*, **103**, 085202 (2021).
- [6] M. Parzer, F. Garmroudi, A. Riss, S. Khmelevskiy, T. Mori, E. Bauer. *Appl. Phys. Lett.*, **120**, 071901 (2022).
- [7] Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki, U. Mizutani. *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1909 (1997).
- [8] A. Diack-Rasselio, O. Rouleau, L. Coulomb, L. Georgeton, M. Beaudhuin, J.-C. Crivello, E. Alleno. *J. Alloys Compd.*, **920**, 166037 (2022).
- [9] K. Renard, A. Mori, Y. Yamada, S. Tanaka, H. Miyazaki, Y. Nishino. *J. Appl. Phys.*, **115**, 033707 (2014).
- [10] F. Garmroudi, M. Parzer, A. Riss, S. Beyer, S. Khmelevskiy, T. Mori, M. Reticcioli, E. Bauer. *Mater. Today Phys.*, **27**, 100742 (2022).

Редактор Г.А. Оганесян

## Thermoelectric properties of Fe-V-Al Heuser alloy with excess of Al and deficiency of Fe

A.V. Khovailo, E.A. Kolesnikov, E.V. Argunov, V.V. Khovaylo, D.Yu. Karpenkov

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

**Abstract** The results of the experimental studies of the thermoelectric properties of a *p*-type  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  Heuser alloy are presented. A comparison of the electrical resistivity  $\rho$  and the Seebeck coefficient  $S$  measured in a temperature range 300–475 K with data, published for other *p*-type Fe-V-Al with different chemical compositions, showed that  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$  has the lowest  $\rho$  and one of the highest values of  $S$ . This leads to one of the record values of the power factor value  $PF = 1.7 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$  (at  $T = 384 \text{ K}$ ) in  $\text{Fe}_{1.68}\text{VAl}_{1.32}$ , which is an order of magnitude higher than that in the stoichiometric  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ . The results of thermal conductivity measurements showed high values of  $\kappa$  ( $\approx 11 \text{ W}/(\text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ ) in the studied compound, which is comparable to thermal conductivity of the stoichiometric  $\text{Fe}_2\text{VAl}$ .