DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2024.3316

同构合金化对 P 型 ZrCoSb 基高熵 half-Heusler 合金热电性能的影响

褚晨悦[1],高一博[1],范文新[1],闫　宇[1],张　文[1],陈荣春[1],康慧君[1,2],王同敏[1,2]

(1. 大连理工大学 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,大连 116024; 2. 大连理工大学宁波研究院,浙江 宁波 315000)

摘　要:Half-Heusler(HH)合金由于其本身具有较为优异的力学性能和高温热稳定性,已成为目前最具有应用前景的中高温热电材料之一。然而,其本身较高的本征晶格热导率阻碍了热电性能的进一步提升。本文以 P 型 $ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15}$ 合金为研究对象,基于同构合金化具有优异 P 型热电性能的$(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb$,通过磁悬浮熔炼和放电等离子烧结设计并制备出一种$(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$($x$=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)高熵 HH 合金。微观组织分析表明,同构合金化这一策略引入了大量多尺度多衬度的第二相,这将有效增强对声子的散射。其中,当同构合金化含量为 0.3 时,晶格热导率在 923 K 时从 $ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15}$ 的 4.72 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ 降至 3.07 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$,降低了 35%。然而,由于多位点合金化元素间存在较为复杂的掺杂效果,使其电导率和塞贝克系数同时降低,最终导致热电优值存在一定的降低。本研究工作表明,高熵合金设计思想是一种降低 HH 热电合金晶格热导率的有力措施。

关键词:热电材料;half-Heusler 合金;ZrCoSb;晶格热导率

中图分类号: TB34　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2024)01-0067-06

Effects of Isomorphic Alloying on the Thermoelectric Properties of a P-type ZrCoSb-based High-entropy Half-Heusler Alloy

CHU Chenyue[1], GAO Yibo[1], FAN Wenxin[1], YAN Yu[1], ZHANG Wen[1], CHEN Rongchun[1], KANG Huijun[1,2], WANG Tongmin[1,2]

(1. Key Laboratory of Solidification Control and Digital Preparation Technology, School of Materials Science and Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Ningbo Institute of Dalian University of Technology, Ningbo 315000, China)

Abstract: Due to its excellent mechanical properties and high-temperature thermal stability, half-Heusler (HH) alloy has become one of the most promising medium- and high-temperature thermoelectric materials. However, its high intrinsic lattice thermal conductivity prevents further improvement of its thermoelectric properties. In this paper, the P-type $ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15}$ alloy is taken as the research object. Based on the isomorphic alloying of $(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb$ with excellent P-type thermoelectric properties, high-entropy HH alloys $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ (x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) were designed and prepared by magnetic levitation melting and spark plasma sintering. Microstructure analysis reveals that the isomorphic alloying strategy introduces many multi-scale and multi-contrast second phases, which effectively enhance the scattering of phonons. When the isomorphic alloying content is 0.3, the lattice thermal conductivity decreases by 35% from 4.72 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ for $ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15}$ to 3.07 $W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$ at 923 K. However, due to the complex doping effect between the multi-site alloyed elements, the electrical conductivity and Seebeck coefficient decrease simultaneously, resulting in a certain decrease in the thermoelectric figure of merit. This work shows that the high-entropy alloy design approach is a powerful measure for reducing the lattice thermal conductivity of HH thermoelectric alloys.

Key words: thermoelectric materials; half-Heusler alloy; ZrCoSb; lattice thermal conductivity

收稿日期:2023-12-28

基金项目:国家自然科学基金(51971052);凝固技术国家重点实验室开放课题(SKLSP202302)

作者简介:褚晨悦,2004 年生,学士.研究方向为中高熵 half-Heusler 热电合金设计. Email: 13832791073@163.com

通讯作者:康慧君,1982 年生,博士,教授.研究方向为高性能结构功能一体化材料制备与加工. Email: kanghuijun@dlut.edu.cn

引用格式:褚晨悦,高一博,范文新,等.同构合金化对 P 型 ZrCoSb 基高熵 half-Heusler 合金热电性能的影响[J].铸造技术,2024, 45(1): 67-72.

CHU C Y, GAO Y B, FAN W X, et al. Effects of isomorphic alloying on the thermoelectric properties of a P-type ZrCoSb-based high-entropy half-Heusler alloy[J]. Foundry Technology, 2024, 45(1): 67-72.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

随着能源需求持续增加，传统化石燃料的燃烧存在利用率低和环境污染等问题。探寻新型清洁能源和实现传统能源的高效利用是人们迫切需要解决的问题[1]。热电材料作为一种环境友好型功能材料，可以通过其内部载流子的定向移动实现热能与电能间直接相互转化，因此成为解决目前能源环境问题的关键突破口之一[2]。热电材料的转化效率主要由热电优值来衡量，热电优值越大其热电转化效率就越高。热电优值 zT 可表示为：

$$zT=S^2\sigma T/\kappa \tag{1}$$

式中，S、T、σ 和 κ 分别为 Seebeck 系数、热力学温度、电导率和总热导率。总热导率主要由电子热导率 κ_e 和晶格热导率 κ_l 两部分构成。具有高性能的热电材料应同时具备较高的电导率、塞贝克系数和较低的热导率。

近年来，half-Heusler (HH)合金凭借其较好的机械性能和良好的高温稳定性等诸多优势迅速引起学者们的广泛关注[3-5]。HH 合金具有面心立方的 MgAgAs 型晶体结构，空间群为 F-43m，可用化学通式 ABX 表示。其中 A 位元素是具有较大金属性的过渡金属元素，如 Zr 和 Ti；B 位元素是金属性较小的过渡金属元素，如 Co 和 Ni；X 则为重主族元素，如 Sn 和 Sb。然而，其本身较高的晶格热导率阻碍了其热电性能的进一步提高。为了降低其晶格热导率，研究人员通过复合第二相[6]及优化制备工艺[7]来达到降低晶格热导率的目的。此外，常通过掺杂原子尺寸差异较大的 Hf 元素引入质量场和应力场波动降低晶格热导率[8-10]。然而，受限于元素的可选择性，目前通过合金化降低 HH 合金晶格热导率的发展已出现瓶颈。同时，在这种传统合金化策略趋于饱和的前提下，基于台湾学者叶均蔚教授的多主元高熵合金设计理念[11]，提出了多主元热电合金的概念，即高熵热电合金[12-15]。高熵合金由 5 种或 5 种以上元素组成，各元素原子分数在 5%~35%之间。高熵合金设计理念与传统合金化策略最大的不同在于其四大核心效应，即高熵效应、延缓扩散效应、晶格扭曲效应和鸡尾酒效应。其中，延缓扩散效应有利于纳米结构的形成，从而达到散射中频声子降低晶格热导率的目的；高熵效应和晶格扭曲效应在合金中产生大量点缺陷、质量波动和应力场波动，将有效散射高频声子；而鸡尾酒效应有利于保留母合金的热电特性。综上所述，基于高熵合金的设计理念有望解决 HH 合金高晶格热导率问题。

本工作以 P 型 $ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15}$ 合金[16]为研究对象，基于同构合金化具有优异 P 型热电性能的 $(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb$[17]，通过磁悬浮熔炼和放电等离子烧结设计并制备出一系列 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ (x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)高熵 HH 合金。同时，分析讨论了不同同构合金化含量对其电性能和热性能的影响，以期为设计具有低晶格热导率的高熵 HH 合金提供理论指导。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验原材料为：锆(Zr, 99.5%, 质量分数，下同)，钽(Ta, 99.99%)，钛(Ti, 99.99%)，铌(Nb, 99.99%)，钴(Co, 99.95%)，铁(Fe, 99.99%)，锑(Sb, 99.99%)，锡(Sn, 99.999%)。

1.2 实验方法

根据 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ (x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5)的名义成分进行称量，随后将混合的实验原料放入磁悬浮感应熔炼炉坩埚的底部，反复充放气 3 次。为了提高样品合金元素的均匀分布，反复翻转熔炼至少 3 次。将铸锭压碎，使用湿法球磨获得粉末，随后将粉末抽滤过后置于手套箱中干燥 48 h。将粉体装入石墨模具进行放电等离子烧结，先以 150 K/min 的升温速率升温到 873 K，再以 60 K/min 的升温速率加热到 1 173 K，在 50 MPa 的压力下保温 2 min 后，样品烧结成型。

1.3 组织结构及热电性能表征

使用德国 Linseis 公司型号为 LSR-3 的设备测试样品的塞贝克系数和电阻率。总热导率 κ 可通过下式计算获得：

$$\kappa=D\rho C_p \tag{2}$$

式中，D 为样品的热扩散系数，采用德国 Netzsch 公司生产的 LFA457 激光导热仪进行测量；C_p 为样品的比热，基于 Dulong-Petit 定律计算而得；ρ 为样品的密度，采用阿基米德法测量。实验采用德国 Bruker 公司型号为 D8 Advance 的 X 射线衍射仪(XRD)对块体材料进行物相和晶体结构分析。使用日本电子株式会社(JEOL)型号为 JSM-7900F 的超高分辨率场发射扫描电镜(SEM)进行微观组织表征。

2 实验结果及讨论

2.1 组织结构分析

对烧结后的 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ (x=0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 高熵 HH 合金进行 XRD 测试，分析其物相组成，如图 1 所示。结果表明，所有样品的主衍射峰与 ZrCoSb 相的 PDF 卡片吻合，并在 35°附近存在较弱的杂相衍射峰。同时对(220)衍射

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

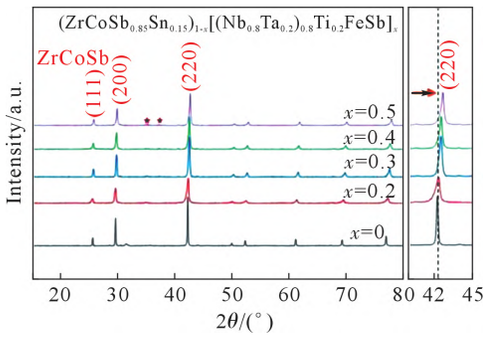

图 1 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ samples

峰局部放大可知，随着同构合金化含量的增加，衍射峰位逐渐向高角度方向移动，这表明$(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}$-FeSb 同构合金化使得晶格常数减小。

图 2 为 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 样品的 SEM 图像及其相应的元素面分布图。如图 2a 所示，在 $ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15}$ 合金中，Sn 元素大部分偏聚在晶界，Zr、Co 和 Sb 元素分布相对较为均匀。当$(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb$ 同构合金化后，Sn 元素偏聚减弱。除了少量的 Fe 和 Ta 元素富集外，其他元素分布较为均匀，如图 2b 所示。进一步增加同构合金化含量，图 2c 结果表明，此时 Zr 和 Sn 元素存在轻微偏

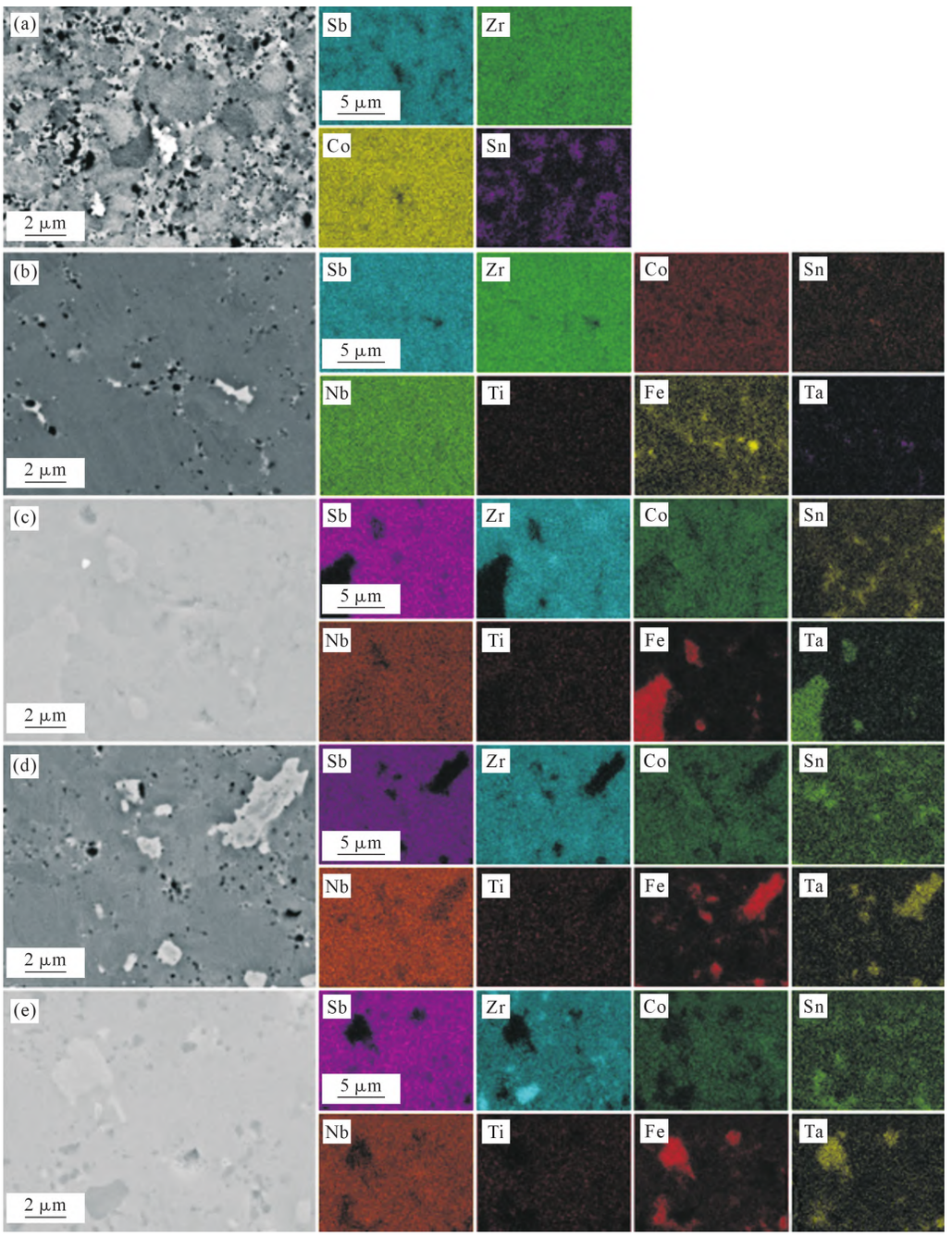

图 2 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 样品的 SEM 图像和元素面分布图：(a) x=0, (b) x=0.2, (c) x=0.3, (d) x=0.4, (e) x=0.5

Fig.2 SEM images and element mappings of the $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ samples: (a) x=0, (b) x=0.2, (c) x=0.3, (d) x=0.4, (e) x=0.5

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

析，同时富含 Fe 和 Ta 元素杂相的尺寸变大。随着同构合金化含量的继续增加，元素偏聚进一步加剧，如图 2d~e 所示。其中，当同构合金化含量增加至 0.5 时，可以明显看到具有黑色衬度的富 Zr 相析出，以及具有白色衬度的富 Fe 和 Ta 相析出，并伴有部分 Sn 元素的偏聚。基于以上分析可以推断，所有样品的微观组织中均含有黑色衬度的富 Zr 相，只是当同构合金化的含量较少时，由于尺寸较小很难分辨。

2.2 热电性能分析

图 3a 为$(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$高熵 HH 合金的电导率随温度变化的曲线。分析结果表明，随着温度的增加，电导率变化较小，在高温时基本保持着与室温相当的水平。同时，随着同构合金化含量的增加，高温电导率先降低后逐渐增加。其中，当 x=0.4 时，随着同构合金化含量进一步增加，电导率基本保持不变，趋于某一定值。这主要源于同构合金化这一策略的独特性。尽管同为 P 型 HH 合金，但对于各元素的掺杂位点而言，并不是所有的元素都是受主掺杂元素。例如，对于 ZrCoSb 合金而言，Nb 和 Ta 元素是典型的 Zr 位施主掺杂元素[8]。Ti 元素则属于 Zr 元素的同族元素，并不会导致载流子发生明显的变化，而 Fe 元素则为 Co 位的受主掺杂元素[18]。Sb 元素则是 ZrCoSb 基体的组成元素，但当同构合金化 NbFeSb 基 HH 合金时，则会减弱原本 Sb 位 Sn 元素的受主掺杂比例。因此，当同构合金化$(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb$ 后，电导率则由各位点的元素掺杂效果共同确定。综上所述，当 x=0.2 时电导率处于最低水平，可以推测出此时施主掺杂元素比例应大于受主掺杂元素，从而导致 P 型$(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$高熵 HH 合金电导率的降低。理论上，随着同构合金化的含量增加，载流子迁移率会明显降低。因此，此时电导率的增加归因于其起受主掺杂作用的元素比例逐渐增加。图 3b 为$(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 高熵 HH 合金的塞贝克系数随温度变化的曲线。结果表明，当 x=0.2 时，塞贝克系数已由正值转变为负值。此时，多子类型已由电子转变为空穴，对应的电输运类型也由P 型转变为 N 型，这一结果与电导率结果一致。尽管随着同构合金化含量的增加，电输运特征又从N 型转变为 P 型，但整体$(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 高熵 HH 合金的塞贝克系数均低于未高熵化的基体。这可能是由于施主掺杂和受主掺杂共同作用导致的。

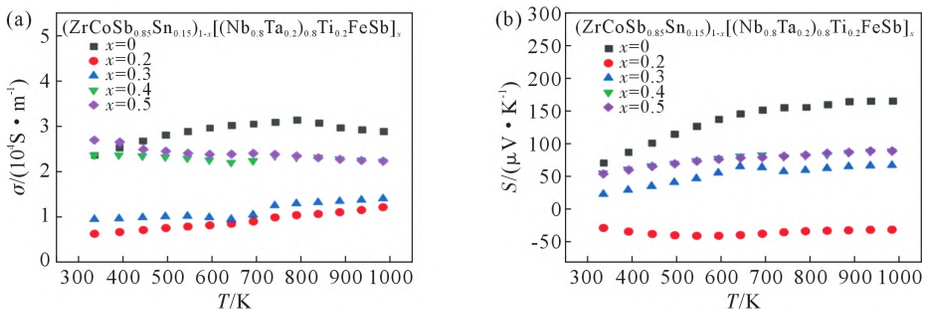

图 3 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 样品的电输运性能：(a) 电导率，(b) 塞贝克系数

Fig.3 Electrical transport properties of the $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ samples: (a) electrical conductivity, (b) Seebeck coefficient

图 4 为 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 高熵 HH 合金的功率因子随温度变化曲线。结果表明，随着同构合金化含量的增加，虽然功率因子先降低后逐渐增加，但均低于原本 $ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15}$ 合金，这主要源于其同时降低的电导率和塞贝克系数。综上所述，$(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb$ 的同构合金化降低了 $ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15}$ 合金的电输运能力。

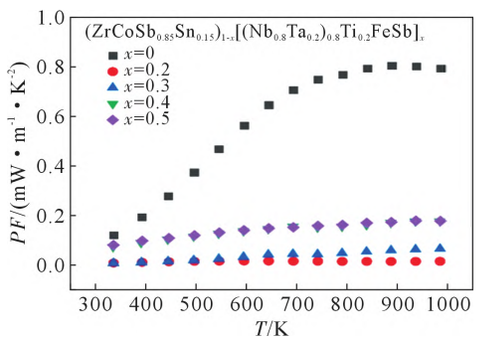

图 4 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 样品的功率因子

Fig.4 Power factor of the $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ samples

图 5 为 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 样品的热输运性能。如图 5a 所示，所有样品的热扩散系数均随温度的升高而逐渐降低。随着同构合金化含量的增加，在高温下，样品的热扩散系数先降低后增加，当 x=0.3 时达到最小值。同时，总热导率和晶格热导率也保持着类似的规律，这是源于 HH 合金的总热导率主要由晶格热导率贡献，电子热导率

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

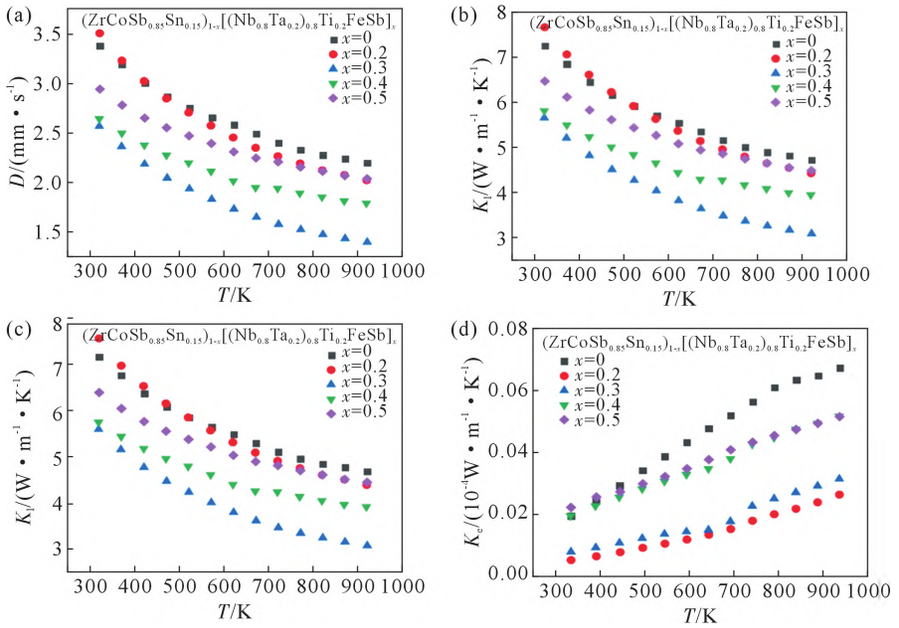

图 5 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 样品的热输运性能：(a) 热扩散系数，(b) 热导率，(c) 晶格热导率，(d) 电子热导率

Fig.5 Thermal transport properties of the $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ samples: (a) thermal diffusivity, (b) total thermal conductivity, (c) lattice thermal conductivity, (d) electronic thermal conductivity

占比较低，如图 5d 所示。其中，当 x=0.3 时，晶格热导率降低了 35%，晶格热导率的降低很大程度上源于构型熵引入的多尺度缺陷。首先，从图 2 中可以看出，随着同构合金化含量的增加，引入的第二相数量明显增加，这意味着将会引入更多的界面去散射中频声子[19-20]。另一方面，多元素间原子质量及尺寸差异将导致大量晶格畸变，其所伴生的质量场和应力场将有效散射高频声子[21-22]。但随着同构合金化含量的增加，高温晶格热导率和热导率逐渐增加，基本接近于 $ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15}$ 合金。这主要是因为 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{0.5}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_{0.5}$ 高熵 HH 合金的物性特征已非常接近 $(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb$ 合金。即，此时同构合金化策略对晶格热导率的降低效果已转变为针对 $(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb$ 合金基体。对比分析可知，$(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{0.5}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_{0.5}$ 高熵 HH 合金的热导率和晶格热导率明显低于NbFeSb 基 HH 合金[23-24]。

图 6 为 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 样品的热电优值。结果表明，随着同构合金化含量的增加，热电优值先降低后增加。尽管通过同构合金化增加构型熵可以有效降低晶格热导率和总热导率，但相应的电性能也同时降低，最终导致样品的热电优值降低。在后续工作中，有望通过优化成分设计，将熵工程和其他优化策略结合，在优化电输运性能的前提下进一步提升 ZrCoSb 基 HH 合金的热电性能。

3　结论

(1)以 P 型 $ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15}$ 合金为基体，选择同构合金化具有优异 P 型热电性能的 $(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}$-FeSb 来增加构型熵，通过磁悬浮感应熔炼和放电等离子烧结技术设计并制备了一系列 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ (x= 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5) 高熵 half-Heusler 合金。随着同构合金化含量的增加，元素偏析程度逐渐增加，当同构合金化含量增加至 0.5 时，可以明显看到具有黑色衬度富 Zr 相的析出，以及具有白色衬度的富 Fe 和 Ta 相析出，并伴有部分 Sn 元素的偏聚。

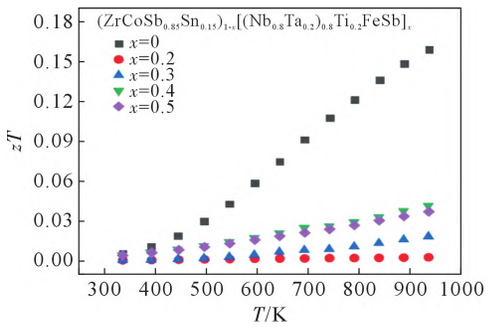

图 6 $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 样品的 zT

Fig.6 zT of the $(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ samples

(2)电输运性能分析表明，当同构合金化含量为 0.2 时，$(ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15})_{1-x}[(Nb_{0.8}Ta_{0.2})_{0.8}Ti_{0.2}FeSb]_x$ 高熵 half-Heusler 合金的电输运特征已由 P 型转变为 N 型。随着同构合金化含量的进一步增加，多子类型已由电子转变为空穴，对应的电输运类型也由 P 型转变为 N 型。另一方面，由于多位点合金化元素间存在较为复杂的掺杂效果，导致其电导率、塞贝克系数和功率因子同时降低。

(3)热输运性能分析表明，高熵合金化设计策略

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

有效降低了晶格热导率和总热导率。其中，当同构合金化含量为 0.3 时，获得了最低的热扩散系数和热导率。在 923 K 时，晶格热导率从 $ZrCoSb_{0.85}Sn_{0.15}$ 样品的 4.72 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ 降至 3.07 $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$，降低了 35%。然而，由于功率因子的降低，最终使得热电优值减小。结果表明，高熵合金化的设计思想对于降低 half-Heusler 合金的晶格热导率具有显著效果，但同时应重点考虑合金化元素的类型以优化电输运性能。

参考文献：

[1] ZHOU X Y, YAN Y C, LU X, et al. Routes for high-performance thermoelectric materials[J]. Materials Today, 2018, 21(9): 974-988.

[2] BERETTA D, NEOPHYTOU N, HODGES J M, et al. Thermoelectrics: From history, a window to the future[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2019, 138: 100501.

[3] LEI Y, WANG M, LI Y, et al. Microwave synthesis, microstructure, and thermoelectric properties of Zr substituted $Zr_xTi_{1-x}NiSn$ half-Heusler bulks[J]. Materials Letters, 2017, 201: 189-193.

[4] KALLER M, FUKS D, GELBSTEIN Y. Sc solubility in *p*-type half-Heusler $(Ti_{1-x}Sc_x)NiSn$ thermoelectric alloys[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 729: 446-452.

[5] YAN X, LIU W S, WANG H, et al. Stronger phonon scattering by larger differences in atomic mass and size in p-type half-Heuslers $Hf_{1-x}Ti_xCoSb_{0.8}Sn_{0.2}$[J]. Energy & Environmental Science, 2012, 5(6): 7543-7548.

[6] JOSHI G, YAN X, WANG H Z, et al. Enhancement in thermoelectric figure-of-merit of an n-type half-Heusler compound by the nanocomposite approach[J]. Advanced Energy Materials, 2011, 1(4): 643-647.

[7] CHEN R C, JIANG Q W, JIANG L F, et al. Entropy-driven multiscale defects enhance the thermoelectric properties of ZrCoSb-based half-Heusler alloys[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 455: 140676.

[8] CHEN R C, YAN Y, ZHANG W, et al. Enhanced thermoelectric properties of $Zr_{0.85-x}Hf_xNb_{0.15-y}Ta_yCoSb$ medium-entropy alloys: Tradeoff between "what to alloy" and "how much to alloy"[J]. Chemistry of Materials, 2023, 35(5): 2202-2212.

[9] AL MALKI M M, QIU Q, ZHU T, et al. Creep behavior and postcreep thermoelectric performance of the n-type half-Heusler alloy $Hf_{0.3}Zr_{0.7}NiSn_{0.98}Sb_{0.02}$[J]. Materials Today Physics, 2019, 9: 100134.

[10] HE R, ZHU H T, SUN J Y, et al. Improved thermoelectric performance of n-type half-Heusler $MCo_{1-x}Ni_xSb$(M=Hf, Zr)[J]. Materials Today Physics, 2017, 1: 24-30.

[11] 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[J]. Advanced Engineering Materials, 2004, 6(5): 299-303.

[12] CHEN K, ZHANG R Z, BOS J W G, et al. Synthesis and thermoelectric properties of high-entropy half-Heusler $MFe_{1-x}Co_xSb$(M = equimolar Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta)[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 892: 162045.

[13] CHEN R, QIU P F, JIANG B B, et al. Significantly optimized thermoelectric properties in high-symmetry cubic Cu_7PSe_6 compounds via entropy engineering[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(15): 6493-6502.

[14] ZHANG P, LOU Z, QIN M, et al. High-entropy $(Ca_{0.2}Sr_{0.2}Ba_{0.2}La_{0.2}Pb_{0.2})TiO_3$ perovskite ceramics with A-site short-range disorder for thermoelectric applications[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2022, 97: 182-189.

[15] CAI J F, YANG J X, LIU G Q, et al. Ultralow thermal conductivity and improved ZT of $CuInTe_2$ by high-entropy structure design[J]. Materials Today Physics, 2021, 18: 100394.

[16] HU C, XIA K, CHEN X, et al. Transport mechanisms and property optimization of p-type (Zr, Hf)CoSb half-Heusler thermoelectric materials[J]. Materials Today Physics, 2018, 7: 69-76.

[17] YU J J, XING Y F, HU C L, et al. Half-Heusler thermoelectric module with high conversion efficiency and high power density[J]. Advanced Energy Materials, 2020, 10(25): 2000888.

[18] HSU C C, MA H K. Microstructure and thermoelectric properties in Fe-doped ZrCoSb half-Heusler compounds[J]. Materials Science and Engineering: B, 2015, 198: 80-85.

[19] YAN X, LIU W S, CHEN S, et al. Thermoelectric property study of nanostructured p-type half-Heuslers (Hf, Zr, Ti)$CoSb_{0.8}Sn_{0.2}$[J]. Advanced Energy Materials, 2013, 3(9): 1195-1200.

[20] ZHANG H, WANG Y M, DAHAL K, et al. Thermoelectric properties of n-type half-Heusler compounds $(Hf_{0.25}Zr_{0.75})_{1-x}Nb_xNiSn$[J]. Acta Materialia, 2016, 113: 41-47.

[21] WANG R F, LI S, XUE W H, et al. Enhanced thermoelectric performance of n-type TiCoSb half-Heusler by Ta doping and Hf alloying[J]. Rare Metals, 2020, 40(1): 40-47.

[22] LEI Y, LI Y, WAN R D, et al. Microwave synthesis and enhancement of thermoelectric performance in $Hf_xTi_{1-x}NiSn_{0.97}Sb_{0.03}$ half-Heusler bulks[J]. Rare Metals, 2019, 42: 3780-3786.

[23] MOHAMED M A A, IBRAHIM E M M, RODRIGUEZ N P, et al. Tuning of the electronic and phononic properties of NbFeSb half-Heusler compound by Sn/Hf co-doping[J]. Acta Materialia, 2020, 196: 669-676.

[24] SHEN J, FAN L, HU C, et al. Enhanced thermoelectric performance in the n-type NbFeSb half-Heusler compound with heavy element Ir doping[J]. Materials Today Physics, 2019, 8: 62-70.

(C)1994-2024 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net