

Title of the dissertation: Thermoelectric properties of rare-earth bearing half-Heusler phases

Author: Kamil Ciesielski

Supervisor: Prof. Dr. Hab. Eng. Dariusz Kaczorowski

Co-supervisor: Dr. Eng. Karol Synoradzki

Submission date: 25.06.2021

Abstract: In this dissertation we analyse structural disorder and evaluate potential for thermoelectric application of rare earth-bearing half-Heusler (RE HH) phases. It is shown that compounds from this group possess unprecedented type of atomic imperfections: split positions of late transition metal from nominal Wyckoff site $4c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ to quarterly occupied position $16e(x, x, x)$ $x = 0.256-0.260$. Significant amount of atomic defects results in Altshuler-Aronov correction to electrical resistivity below 25 K, and anomalous linear-in- T resistivity decreasing with rising temperature, which can be described with Cote-Meisel model (50-300 K). From perspective of phononic properties, lanthanide HH compounds were previously reported to exhibit the smallest thermal conductivity among the whole half-Heusler family, yet origin of this feature was not known. We show, that the peculiarity stems from combination of low Debye temperature and the lowest speed of sound for RE HH among any half-Heusler phases, additionally supported by severe scattering of phonons on point defects. It is also demonstrated, that analysis of bipolar thermal conductivity might deliver important hints for optimization of thermoelectric performance. Using its product – mobility ratio between electrons and holes – it is possible to pave the correct direction of doping and choose the most favorable compound from the series. For all studied RE HH phases, we predict high mobility ratio in favor of electrons. The prognosis was verified experimentally by n -type doping in $\text{ScNiSb}_{1-x}\text{Te}_x$. High mobility and strongly anisotropic conduction band allowing for enhanced effective masses, led to excellent thermoelectric performance in $\text{ScNiSb}_{0.85}\text{Te}_{0.15}$. Based on mobility ratio forecast, calculated band structures, and measurements of thermal transport, we expect that as soon as n -type doping is achieved for lanthanide HH, compounds from this group may prove to be the most efficient thermoelectrics for moderate temperature range.

Tytuł rozprawy: Thermoelectric properties of rare-earth bearing half-Heusler phases

Autor: Kamil Ciesielski

Promotor: prof. dr hab. inż. Dariusz Kaczorowski

Promotor pomocniczy: dr inż. Karol Synoradzki

Data złożenia rozprawy: 25.06.2021

Streszczenie: Przedmiotem rozprawy jest analiza nieporządku strukturalnego i oszacowanie możliwości zastosowania faz Heuslera na bazie metali ziem rzadkich (RE HH) w charakterze materiałów termoelektrycznych (TE). Przeprowadzone badania wykazały, że związki z tej grupy charakteryzują się wyjątkowymi defektami krystalograficznymi: symetria modelu struktury typu MgAgAs, charakterystycznego dla uporządkowanych faz Heuslera, w związkach RE HH obniżona jest przez zmianę pozycji Wyckoffa $4c(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ na obsadzone w 25% położenie $16e(x, x, x)$ $x = 0.256-0.260$. Znacząca ilość niedoskonałości sieci krystalicznej w związkach RE HH powoduje występowanie poprawki Altshulera-Aronova do przewodności elektrycznej poniżej 25 K, a także anomalny, liniowo rosnący ze zmniejszaniem temperatury w zakresie 300-50 K przebieg oporu elektrycznego, który może być opisany modelem Coteo-Meisela. Z perspektywy własności fononowych, związki RE HH na bazie lantanowców znane są jako najslabiej przewodzące ciepło fazy Heuslera, jednak pochodzenie tej ważnej cechy nie było do tej pory wyjaśnione. Prace wykonane w ramach rozprawy doktorskiej udowodniły, że tłumienie transportu fononowego w związkach RE HH wynika z jednoczesnego występowania szeregu charakterystyk: niskiej temperatury Debye'a, wyjątkowo małej prędkości dźwięku, a także intensywnego rozpraszania fononów na defektach punktowych. W ramach doktoratu zaproponowane zostało nowe podejście do analizy bipolarnego przewodnictwa cieplnego, które umożliwia oszacowanie stosunku ruchliwości nośników mniejszościowych i większościowych. Parametr ten może być wykorzystany do wybrania z badanej grupy materiałów związku najbardziej obiecującego pod względem własności termoelektrycznych i zaproponowania odpowiedniego dla niego sposobu domieszkowania, prowadzącego do dalszej optymalizacji charakterystyk TE. Dla faz RE HH model wskazuje na wysoki stosunek ruchliwości na rzecz elektronów. Przewidywania zostały pozytywnie zweryfikowane eksperymentalnie poprzez syntezę domieszkowanej elektronowo serii $\text{ScNiSb}_{1-x}\text{Te}_x$. Połączenie wysokiej ruchliwości z dużą masą efektywną nośników, wynikające z anizotropii pasma przewodnictwa, umożliwiło osiągnięcie znakomitych wartości termoelektrycznego współczynnika mocy dla związku $\text{ScNiSb}_{0.85}\text{Te}_{0.15}$. Obliczenia stosunku ruchliwości nośników, teoretyczne struktury pasmowe i niskie wartości przewodnictwa cieplnego wskazują na to, że gdy tylko osiągnięte zostanie domieszkowanie elektronowe faz RE HH, materiały te dołączyć mogą do grupy najbardziej wydajnych termoelektryków w zakresie temperatur 600-1000 K.