

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО
И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 621.362

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА,
ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ АЛЮМИНИЯ И НИКЕЛЯ© 2024 г. Е. В. Чернышова^{1,*}, Е. А. Колесников¹, Ф. Ю. Бочканов¹,
Е. В. Аргунов¹, А. И. Воронин¹, В. В. Ховайло¹¹Университет науки и технологий МИСИС, Москва, Россия

*E-mail: evgeniachernyshova8@gmail.com

Поступила в редакцию 12.04.2024 г.

После доработки 12.04.2024 г.

Принята к публикации 10.05.2024 г.

Методом химического соосаждения синтезирован термоэлектрический материал номинального состава $\text{Zn}_{0.97}\text{Al}_{0.02}\text{Ni}_{0.01}\text{O}$. Основная фаза полученного порошка — вюрцит, изменение параметров ее кристаллической решетки указывает на замещение Zn^{2+} на Al^{3+} , а также наблюдается небольшое содержание $\text{Ni}_{1-z}\text{Zn}_z\text{O}$. Фаза $\text{Ni}_{1-z}\text{Zn}_z\text{O}$ преимущественно располагалась на границах зерен, блокируя их рост во время искрового плазменного спекания. Полученная морфология усиливает процессы рассеяния фононов, что приводит к снижению теплопроводности. Электропроводность имеет активационный характер и значительно повышается в сравнении с нелегированным ZnO , так как увеличивается концентрация носителей заряда с замещением $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$. Таким образом, метод химического соосаждения позволяет получить легированный ZnO с увеличением термоэлектрической эффективности более чем в 2 раза относительно нелегированного ZnO .

DOI: 10.56304/S1992722324601708

ВВЕДЕНИЕ

Материалы, применяемые в термоэлектрических генераторах, условно можно разделить по рабочему температурному диапазону на низко-, средне- и высокотемпературные. В последние годы активно изучались сплавы на основе PbTe , SiGe , что позволило достичь существенного улучшения их термоэлектрических характеристик [1, 2]. Однако составляющие элементы этих сплавов либо токсичны, либо имеют высокую стоимость [3]. Таким образом, поиск альтернативных материалов для высокотемпературных генераторов остается актуальной задачей для исследований в области термоэлектрического преобразования энергии.

Известно, что оксидные термоэлектрические материалы обладают высокой химической стабильностью при высоких температурах. Среди этого класса материалов оксид цинка является одним из перспективных кандидатов в связи с невысокой стоимостью как самого соединения, так и прекурсоров для его получения [4, 5]. Кроме того, известные технологии получения ZnO отличаются экологичностью, экономически выгодны и, как правило, масштабируемы [6, 7]. Однако низкая электропроводность и высокая теплопроводность являются ограничивающим фактором для широкого использования материалов на основе

ZnO в термоэлектрических генераторах. В связи с этим стратегии повышения термоэлектрической эффективности ZnO направлены на увеличение электропроводности и снижение теплопроводности [8, 9].

Электрические свойства ZnO могут быть оптимизированы с помощью легирования, позволяющего изменить ширину запрещенной зоны. Наиболее перспективными и широко изученными донорными легирующими добавками для ZnO являются элементы III группы (Al , In и Ga) [10–13]. Однако предел их растворимости в ZnO ниже 2 ат. %, что ограничивает возможность оптимизации концентрации носителей заряда. В [14] предполагалось, что повышения концентрации легирования можно достичь путем включения нескольких легирующих добавок в ZnO . Также было показано, что при добавлении Al в количествах, превышающих предел растворимости, в образцах обычно формируется ZnAl_2O_4 , что способствует снижению теплопроводности и приводит к рекордно высоким значениям эффективности ZnO [15]. Легирование ZnO несколькими примесями является потенциальным подходом для снижения теплопроводности вследствие рассеяния фононов на точечных дефектах и неупорядоченных структурах. Например, совместное добавление Al_2O_3 и NiO увеличило термоэлектри-

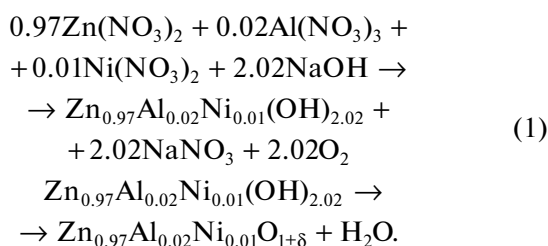
ческую эффективность, поскольку образование твердого раствора ZnO с Al_2O_3 и NiO повышает электропроводность и снижает теплопроводность [16]. Помимо усилий по поиску новых перспективных легирующих добавок было предпринято множество попыток улучшить характеристики существующих термоэлектрических материалов за счет инженерии микроструктуры и фазового распределения с использованием различных методов синтеза [17].

Химическое осаждение является перспективным методом синтеза оксида цинка для термоэлектрических применений, поскольку позволяет получать продукт с воспроизводимыми свойствами. Быстрое восстановление раствора соли цинка с использованием восстановителя контролирует и ограничивает рост частиц. Далее продукт подвергается термической обработке с последующим измельчением. Для получения легированного ZnO проводят смешивание с легирующими добавками, например, с помощью помола двух оксидов в стехиометрическом соотношении в шаровой мельнице [12]. Химическое соосаждение позволяет получить легированный ZnO непосредственно на первой ступени синтеза, так как из раствора, содержащего ионы Zn^{2+} и ионы легирующего элемента, образуется осадок с замещенными ионами Zn^{2+} . Этот подход сокращает время, затраченное на совместный помол нескольких оксидов или длительные высокотемпературные отжики для достижения равномерно распределения легирующих элементов [18].

В данной работе выбран комбинированный подход для повышения эффективности материала на основе ZnO , который заключается в увеличении концентрации носителей заряда с помощью легирования Al^{3+} и Ni^{2+} и уменьшения теплопроводности за счет использования метода синтеза с контролируемым ростом частиц образующегося осадка.

МЕТОДЫ

Для синтеза образца номинального состава $\text{Zn}_{0.97}\text{Al}_{0.02}\text{Ni}_{0.01}\text{O}$ использовали 10%-ные водные растворы гидроксида натрия, кристаллогидратов $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ($\geq 98\%$, “Вектон”, Россия) в соответствии с уравнением реакции



Синтез осадка гидроксида проводили в деионизированной воде (Milli-Q Water, Millipore, Германия) при комнатной температуре методом химического соосаждения водных растворов солей металлов при непрерывном интенсивном перемешивании. $\text{pH} = 13$ контролировали с помощью pH -метра (“Эксперт- pH 001”, “Эконикс Эксперт”, Россия). Полученный гелеобразный осадок 5 раз подвергали центрифугированию при 4000 об./мин в течение 15 мин на центрифуге Rotanta 460 (Hettich, Германия). Затем продукт отделяли от смешанного раствора фильтрованием и декантацией с последующим промыванием деионизированной водой до нейтрального pH . Полученный порошок прокаливали на воздухе при температуре 1173 К в течение часа. Для определения температуры разложения гидроксидов использовали метод термогравиметрического анализа с использованием термоанализатора (SDT Q600, TA Instruments, Великобритания). Порошок был компактирован методом искрового плазменного спекания (Labox 650, SinterLand, Япония) под одноосным давлением 50 МПа в атмосфере аргона при температуре 1173 К в течение 8 мин, в результате получили образец в виде диска диаметром 12.7 мм и толщиной 4 мм.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре (TDM-20, Dandong Tongda Science & Technology Co., Ltd., Китай) с использованием CuK_α -излучения (длина волны излучения $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Уточнение кристаллических структур проводили по рентгенограммам методом Ритвельда с использованием программы FullProf. Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ; Vega 3 SB, Tescan, Чехия) и энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (микрорентгеноспектральный анализ) (EDS; x-act, Oxford Instruments, Великобритания) использовали для анализа морфологии изготовленных порошков, а также микроструктуры и химического состава синтезированных объемных образцов. Коэффициент температуропроводности (χ , $\text{м}^2/\text{с}$) измеряли методом лазерной вспышки (LFA 457 MicroFlash, Netzsch, Германия). Образцы были покрыты слоем графита, чтобы повысить точность и минимизировать ошибки, связанные с прозрачностью ZnO для ИК-излучения. Теплопроводность (κ , $\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$) оценивали на основе измерений методом лазерной вспышки по формуле

$$\kappa = \chi C_p d, \quad (2)$$

где C_p — теплоемкость, рассчитанная по модели Дебая [19], Дж/К, а d — плотность, измеренная методом Архимеда, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Для измерения электрофизических свойств таблетки разрезали на бруски размером $\sim 10 \times 2 \times 1$ мм. Электропроводность (σ , См/м) и коэф-

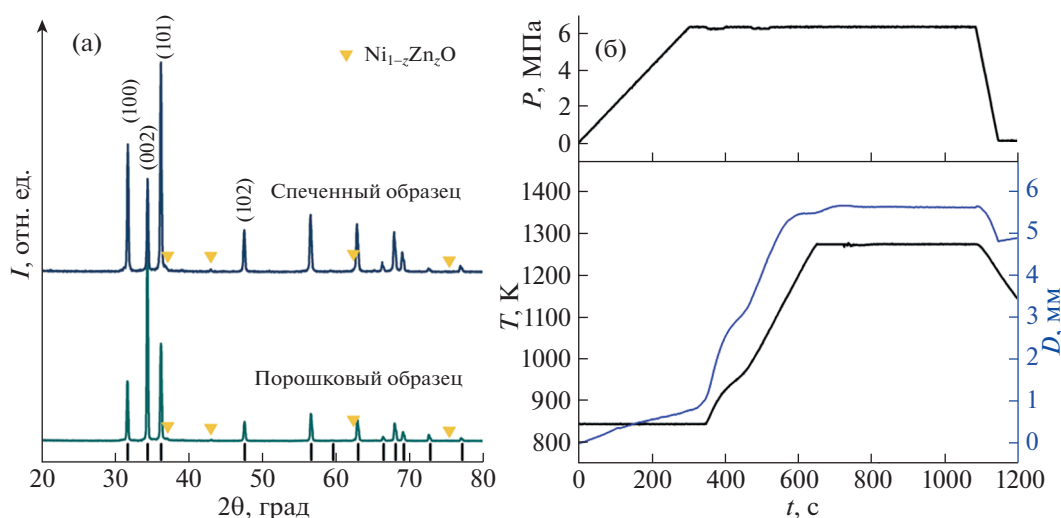


Рис. 1. Дифрактограмма порошка (нижний график) и объемного материала после спекания (верхний график) (а), профиль спекания полученного порошка после соосаждения и прокаливания (б), t — время спекания, P — давление, приложенное при спекании, D — смещение пьезона.

коэффициент Зеебека (S , В/К) измеряли четырехзондовым и дифференциальным методами соответственно на лабораторной установке (ООО “Криотел”, Россия) в атмосфере гелия. Термоэлектрическую эффективность рассчитывали по формуле [20]:

$$zT = S^2 \sigma T / \kappa. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные брэгговские рефлексы в порошке совпадают со структурой вюрцита с пр. гр. $P6_3mc$ (PDF № 96-900-4181) (рис. 1а). Определенные из дифрактограммы параметры кристаллической решетки на основании уточнений по методу Ритвельда равны $a = 3.24308$, $c = 5.19033$ Å. Эти значения меньше, чем в нелегированном ZnO, что объясняется меньшим ионным радиусом Al^{3+} по сравнению с Zn^{2+} [21, 22]. Таким образом, можно утверждать, что алюминий встраивается в позиции цинка в кристаллической решетке. Что касается ионов никеля, во время соосаждения произошло образование вторичной фазы с переменным составом $Ni_{1-x}Zn_xO$ концентрацией 2 мас. %, наличие которой обсуждалось в [23]. Примечательно, что интенсивность рефлекса (002) больше теоретической. Подобное поведение наблюдалось, например, в кристаллических пленках ZnO:Al [24]. Таким образом, полученный оксид цинка имеет некоторую текстуру, параллельную оси c , и частицы при таком соотношении интенсивностей должны быть шестиугольниками. В [24] также было показано, что при различном соотношении Al^{3+}/Zn^{2+} образцы могут менять текстуру и образовывать частички разных геометрий.

На рис. 1б показан профиль усадки в процессе спекания порошка ZnO, легированного Al/Ni. Образец начинает уплотняться примерно при 900 К, около 1273 К процесс уплотнения завершается. Температура окончания усадки хорошо согласуется с данными [16].

В Al/Ni-легированном оксиде цинка во время спекания образуются две ступени: первая при ~ 1073 К, вторая при температуре спекания, т.е. при 1173 К. В [16] это связывали с образованием шпинели $ZnAl_2O_4$, наличие которой подтверждалось с помощью просвечивающей электронной микроскопии. В настоящей работе шпинельную фазу не удалось идентифицировать рентгенофазовым и микроанализом, что говорит о небольшом количестве этой фазы и ее сильной дисперсности. Также наблюдается изменение в относительной интенсивности пика (002), что может являться следствием исчезновения текстуры после спекания и отжига. Во многих случаях небольшое количество вторичных фаз, таких как NiO, влияя на подвижность межзеренных границ, полностью изменяет текстуру материала после отжига [25].

Частицы порошка размером ~ 500 нм представляли собой многогранники и обладали склонностью к агрегации (рис. 2а), в результате чего размеры агрегатов достигали микронного масштаба. После спекания средний размер зерен составлял 0.9 мкм (рис. 2б). Вторичная фаза размером менее 200 нм идентифицируется как богатая Ni ($Zn_{1-x}Ni_xO$) с кубической структурой, аналогичной NiO, и локализуется на границах зерен (рис. 2в), понижая подвижность этих границ и препятствуя сильному росту зерна, что также от-

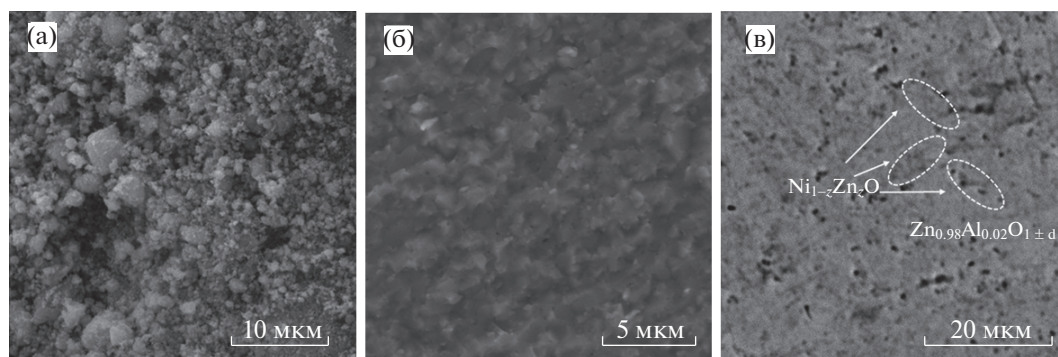


Рис. 2. СЭМ-изображения порошка после прокаливания (а), морфологии скола спеченного образца (б), полированной поверхности спеченного образца (в).

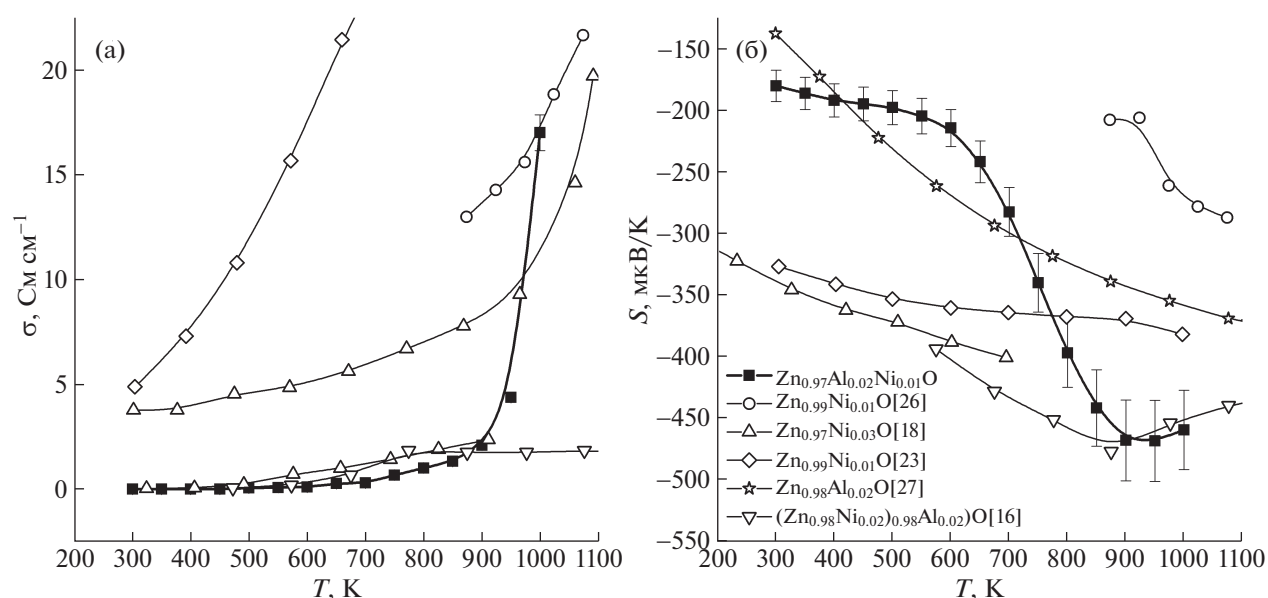


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента Зеебека (б) полученного образца. Данные для σ и S , опубликованные в [16, 18, 23, 26, 27], приведены для сравнения.

мечалось в [23, 26]. Элементный состав матрицы по результатам микрорентгеноспектрального анализа определен как $Zn_{0.92}Al_{0.03}Ni_{0.01}O_{1.04}$.

На рис. 3а показана температурная зависимость электропроводности. Во всем измеренном диапазоне температур наблюдается полупроводниковое поведение, т.е. электропроводность растет с увеличением температуры. Отметим, что при температурах до ~ 750 К происходит медленный рост, а далее наблюдается резкое увеличение электропроводности, достигающее значения 17 Sm/cm при 1000 К, что близко к результатам [18, 26]. Таким образом, электропроводность имеет активационный характер и согласуется с данными для легированных алюминием образцов [12, 27], в то время как электропроводность в Ni-легированных образцах ZnO с повышением температуры

показывает более плавное изменение [15, 23, 20]. Зависимость электропроводности исследованных образцов косвенно указывает на образование вторичной фазы шпинели $ZnAl_2O_4$, которая может высвобождать захваченные носители заряда на границах зерен и границах с $Zn_{1-x}Ni_xO$.

Температурная зависимость коэффициента Зеебека представлена на рис. 3б. Отрицательные значения коэффициента Зеебека во всем измеренном диапазоне температур указывают на n-тип проводимости. Значения S ниже, чем для нелегированного ZnO, что согласуется с общим направлением для Al-легированного ZnO [27, 28]. Одна из причин снижения значений коэффициента Зеебека связана с увеличением концентрации носителей заряда при легировании. Более высокая концентрация носителей может приве-

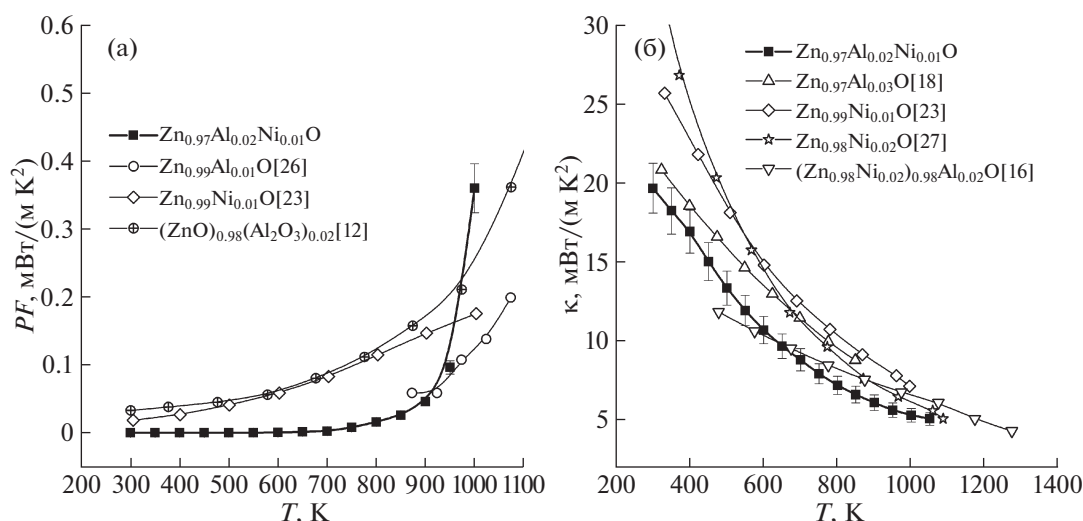


Рис. 4. Температурные зависимости фактора мощности (а), теплопроводности (б) полученного образца. Данные для PF и κ , опубликованные в [12, 16, 18, 23, 26, 27], приведены для сравнения.

сти к уменьшению коэффициента Зеебека согласно уравнению

$$S = \frac{8\pi^2 k^2}{3eh^2} m^* T^3 \sqrt{\left(\frac{\pi}{3n}\right)^2}, \quad (4)$$

где h — постоянная Планка, Дж·с; e — элементарный заряд, Кл; k — постоянная Больцмана, Дж/К; m^* — приведенная масса носителя заряда, кг; T — температура, К; n — концентрация носителей заряда.

В отличие от ZnO , легированного Al^{3+} , концентрация электронов в Ni^{2+} -легированных образцах ZnO уменьшается. Кроме того, образование фазы $Zn_{1-x}Ni_xO$ приводит к обеднению матрицы ионами Ni^{2+} на основе ZnO . Это приводит к увеличению абсолютных значений коэффициента Зеебека по сравнению с Al -легированными образцами ZnO [28] и в некоторых случаях по сравнению с нелегированным оксидом цинка [23, 26]. В ранее опубликованных работах показано, что такое увеличение S наблюдается только при небольших концентрациях никеля; при дальнейшем повышении концентрации Ni происходит формирование NiO , который имеет положительный коэффициент Зеебека и тем самым снижает S системы. Отметим, что одновременное повышение S и σ не может быть объяснено традиционной моделью, основанной на зонной теории, и скорее всего обусловлено эффектом сильной электрон-электронной корреляции, как предполагалось в [29].

На рис. 4а представлена температурная зависимость коэффициента мощности $PF = S^2\sigma$. Очевидно, что легирование Al и Ni существенно увеличивает PF при высоких температурах. Коэффициент

мощности, определенный в данном исследовании, сопоставим с результатами для ZnO , легированного Al и/или Ni , полученного другими методами синтеза, такими как осаждение с механическим смешиванием [27], твердофазным спеканием при высокой температуре с последующим старением [23] и методом ленточного литья [26].

Результаты расчета теплопроводности по формуле (2), представленные на рис. 4б, показывают, что легирование ионами Al^{3+} и Ni^{2+} снижает теплопроводность примерно в 2 раза при комнатной температуре относительно ZnO [27]. Поскольку при низких температурах рассеяние на границах зерен и примесях доминирует над фонон-фононным рассеянием, наибольшую разницу в значениях теплопроводности можно наблюдать при комнатной температуре. Причиной разницы значений теплопроводности полученного образца по сравнению с образцами, легированными никелем [23], может быть наличие дисперсных наночастиц $ZnAl_2O_4$, которые действуют как центр рассеяния фононов, усиливая эффект рассеяния вместе с $Ni_{1-x}Zn_xO$, расположенным на границах зерен. Отметим, что образование твердого раствора ZnO с ионами Al и Ni индуцирует дефекты решетки, вызванные разницей массы и силой связи замещенных атомов, что формирует поля упругих деформаций и приводит к дополнительному рассеянию фононов различных частот.

На основе полученных результатов для σ , S и κ по формуле (3) рассчитана безразмерная термоэлектрическая эффективность zT (рис. 5). На рисунке видим, что двойное легирование позволяет увеличить zT оксида цинка, особенно при температурах выше 800 К. Наибольшее влияние на zT

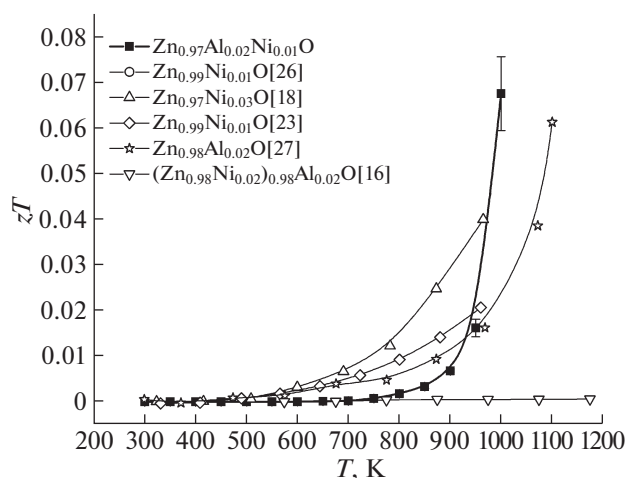


Рис. 5. Температурная зависимость термоэлектрической эффективности образца номинального состава $\text{Zn}_{0.97}\text{Al}_{0.02}\text{Ni}_{0.01}\text{O}$. Данные для zT , опубликованные в [16, 18, 23, 26, 27], приведены для сравнения.

оказывают электронные свойства ZnO , поскольку при высоких температурах электропроводность возрастает в 2 раза, в то время как теплопроводность снижается в 1.2 раза по сравнению с нелегированным ZnO [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что с помощью метода химического соосаждения из раствора, содержащего ионы Zn^{2+} , Al^{3+} и Ni^{2+} , может быть получен текстурированный в плоскости (002) порошок на основе ZnO , легированного Al^{3+} с примесной фазой $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$. Во время спекания происходит частичное обеднение ионами Al^{3+} матрицы ZnO и образуется шпинель состава ZnAl_2O_4 . Частицы примесной фазы располагаются на границах зерен, тем самым препятствуя росту зерна. Выявлено, что морфология и распределение фаз в объеме образца положительно влияют на снижение теплопроводности. Замещение атомов в решетке цинка повышает концентрацию носителей заряда и увеличивает электропроводность образца, обладающего электронной зависимостью от температуры. Получено одно из высоких значений термоэлектрической эффективности среди материалов ZnO $zT \sim 0.07$ при 1000 K.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-10282П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pei Y., LaLonde A., Iwanaga S., Snyder G.J.* // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. P. 1929. <https://doi.org/10.1039/C0EE00456A>

2. *Basu R., Bhattacharya S., Bhatt R. et al.* // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2. P. 6922. <https://doi.org/10.1039/c3ta14259k>
3. *Raphel A., Vivekanandhan P., Rajasekaran A.K., Kumaran S.* // *Mater. Today Commun.* 2023. V. 35. 105880. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105880>
4. *Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T.* // *Materials*. 2014. V. 7. № 4. P. 2833. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
5. *Wojnarowicz J., Chudoba T., Lojowski W.* // *Nanomater.* 2020. V. 10. № 6. P. 1086. <https://doi.org/10.3390/nano10061086>
6. *Taglieri G., Daniele V., Maurizio V. et al.* // *Nanomater.* 2023. V. 13. P. 2458. <https://doi.org/10.3390/nano13172458>
7. *Lee P.J., Saion E., Al-Hada N.M., Soltani N.* // *Metals*. 2015. V. 5. P. 2383. <https://doi.org/10.3390/met5042383>
8. *Choi M., An J., Lee H. et al.* // *Nat. Commun.* 2024. V. 15. P. 1996. <https://doi.org/10.1038/s41467-024-46182-2>
9. *Gayner C.* // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 413. P. 128149. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.128149>
10. *Berardan D., Byl C., Dragoe N.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. № 8. P. 2352. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03751.x>
11. *Jeong A., Ohtaki M., Jang B.-K.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 14414. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.01.334>
12. *Han L., Nong N.V., Hung L.T. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 555. P. 291. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.091>
13. *Park K., Kim K.K., Seong J.K. et al.* // *Mater. Lett.* 2007. V. 61. P. 4759. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.021>
14. *Yin Y., Yuan M., Tan X. et al.* // *Ceram. Int.* 2023. V. 49. P. 22753. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.080>
15. *Jood P., Mehta R.J., Zhang Y. et al.* // *Nano Lett.* 2011. V. 11. № 10. P. 4337. <https://doi.org/10.1021/nl202439h>
16. *Kim K.H., Shim S.H., Shim K.B. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 3. P. 628. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00131.x>
17. *Sulaiman S., Sudin I., Al-Naib U.M.B., Omar M.F.* // *Cryst.* 2022. V. 12. P. 1076. <https://doi.org/10.3390/cryst12081076>
18. *Koresh I., Amouyal Y.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 11. P. 3541. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.042>
19. *Kittel C.* *Introduction to Solid State Physics*. USA: John Wiley & Sons, Inc, 2005. 680 p.
20. *Иоффе А.Ф.* *Полупроводниковые элементы*. М.: Изд-во АН СССР, 1956. 194 с.
21. *Shannon R.D.* // *Acta Cryst. A*. 1976. V. 32. № 5. P. 751. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
22. *Sayari A., Mir L.E.* // *KONA Powder Part. J.* 2015. V. 32. P. 154. <https://doi.org/10.14356/kona.2015003>

23. *Colder H., Guilmeau E., Harnois C. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. № 15. P. 2957.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.07.006>
24. *Barón-Miranda J.A., Calzadilla O., San-Juan-Hernández S. et al.* // J. Mater. Sci. Mater. Electron. 2018. V. 29. № 3. P. 2016.
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-8113-x>
25. *Humphreys F.J., Hatherly M.* // Recrystallization and Related Annealing Phenomena. Dutch. Elsevier Ltd., 2004. P. 379.
<https://doi.org/10.1016/B978-008044164-1/50016-5>
26. *Park K., Seong J.K., Kim G.H.* // J. Alloys Compd. 2009. V. 473. № 1–2. P. 423.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.05.101>
27. *Serhiienko I., Novitskii A., Sviridova T. et al.* // J. Alloys Compd. 2024. V. 976. P. 173106.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.173106>
28. *Cheng H., Xu X.J., Hng H.H., Ma J.* // Ceram. Int. 2009. V. 35. № 8. P. 3067.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.04.010>
29. *Park K., Seong J.K., Nahm S.* // J. Alloys Compd. 2008. V. 455. № 1–2. P. 331.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.01.080>