

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	2
1 Аналитический обзор литературы	6
1.1 Сплавы Гейслера	6
1.1.1 Сплавы полу-Гейслера на основе TiNiSn.....	8
1.1.2 Традиционный метод получения сплавов полу-Гейслера.....	9
1.1.3 Механохимический синтез сплавов полу-Гейслера	10
2 Экспериментальная часть	12
3 Обсуждение результатов	13
ВЫВОДЫ	17
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	18

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, наиболее удобной и используемой человеком формой энергии является электрическая энергия. Потребление электроэнергии с каждым годом неизменно растет, причем около 2/3 всей производимой энергии теряется в виде бросового тепла [1]. Такое количество выделяемых отходов от традиционных методов получения электроэнергии неустанно увеличивает содержание диоксида углерода CO₂ в атмосфере Земли, что приводит к наблюдаемым климатическим изменениям, усиливая парниковый эффект и вызывая множество других экологических проблем [2]. В сложившейся экологической ситуации чрезвычайно важной задачей является поиск и разработка альтернативных, экологически чистых способов рекуперации бросового тепла. Одной из таких технологий, активно изучаемых учеными на протяжении последних десятилетий, является преобразование тепловой энергии в электрическую. Устройства, позволяющие осуществить данное преобразование, получили название термоэлектрических генераторов.

Термоэлектрический генератор представляет собой набор полупроводниковых элементов *n*- и *p*-типа проводимости, соединенных между собой последовательно или параллельно. Принцип работы термоэлектрического генератора основан на эффекте Зеебека, который заключается в возникновении разности потенциалов между двумя разноименными спаями, контакты которых находятся при разных температурах. Эффективность преобразования энергии такого генератора определяется разностью температур горячей и холодной стороны, а также свойствами материала рабочего тела, которые определяются так называемой термоэлектрической добротностью zT в соответствии с формулой (1):

$$zT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T, \quad (1)$$

- где S – коэффициент Зеебека, В/К;
 σ – электропроводность, Ом⁻¹·м⁻¹;
 κ – теплопроводность, Вт/(м·К);
 T – абсолютная температура, К.

Говоря о применении термоэлектрических генераторов, стоит отметить, что в настоящее время использование ограничивается областями, в которых иные виды преобразования менее эффективны или вовсе невозможны. Такими областями являются источники питания космических аппаратов, а также энергоснабжение удаленных потребителей электрической энергии. Применение термоэлектрических генераторов

весьма ограничено в первую очередь из-за низкой эффективности данного вида преобразования энергии. В настоящее время КПД термоэлектрических генераторов составляет порядка 10 - 15 %, что недостаточно для конкуренции с традиционными генераторами и как следствие – повсеместного применения термоэлектрических генераторов [1]. Одним из способов увеличения эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую является поиск и исследование принципиально новых, а также усовершенствование свойств уже имеющихся термоэлектрических материалов.

Термоэлектрические материалы, в зависимости от рабочего интервала температур, в котором его использование наиболее эффективно, принято делить на низко-, средне- и высокотемпературные материалы. Низкотемпературные термоэлектрические материалы способны наиболее эффективно преобразовывать тепловую энергию в электрическую до температур 500 К. В низкотемпературной области наиболее эффективными считаются твердые растворы систем Bi-Te, Bi-Sb, открытые еще в 60-х годах прошлого века, однако не имеющие аналогов по эффективности в данной температурной области по сей день [3]. Среднетемпературными термоэлектрическими материалами принято считать материалы, максимум эффективности преобразования которых приходится на температурный интервал от 500 до 900 К. Наиболее исследуемыми материалами в данном интервале температур являются скуттерудиты CoSb₃, твердые растворы Pb-Te, сложные металлооксиды CaMnO₃, оксихалькогениды висмута составов BiCuChO (*Ch* = S, Se, Te), халькогениды переходных металлов на основе Cu₂X (*X* = S, Se), а также SnX (*X* = S, Se) и сплавы полу-Гейслера [4-10]. Высокотемпературные термоэлектрические материалы применяют в области температур выше 900 К. В высокотемпературной области наиболее исследуемыми материалами являются твердые растворы Si-Ge, оксидные материалы на основе Ca₃Co₄O₉ и ZnO, а также некоторые соединения сплавов полу-Гейслера [11,12]. С точки зрения практического применения, наиболее интересными являются среднетемпературные термоэлектрические материалы, так как на интервал средних температур приходится максимальное количество бросовых выделений.

Среди среднетемпературных термоэлектрических материалов широкое внимание исследователей привлекают интерметаллические соединения на основе сплавов полу-Гейслера. Сплавы полу-Гейслера – соединения с химической формулой XYZ, где X – атомы наименее электроотрицательных элементов, Y – атомы переходных элементов, Z – атомы элементов, в которых валентные электроны находятся на p-уровне. Данные соединения относят к полуметаллам из-за малой ширины запрещенной зоны, которая не превышает 0,5 эВ. Как следствие – материалы обладают уникальным набором электрофизических свойств. Именно электрофизические свойства обуславливают высокие значения

термоэлектрической добротности, достигнутые как для соединений *n*-, так и *p*-типа проводимости.

Наряду с уникальными электрофизическими свойствами, нужно отметить и механические свойства материалов. Твердость по Виккерсу составляет не менее 1000 для всех материалов данного класса, что является важным параметром при генераторном применении [13,14]. Также материалы состоят из нетоксичных, широко распространенных в земной коре химических элементов и при этом химически и термически стабильны до 1000 К.

Однако недостатком, ограничивающим дальнейшее увеличение термоэлектрической добротности сплавов полу-Гейслера являются высокие значения теплопроводности. С целью снижения ее решеточной составляющей исследователями применяются подход изовалентного замещения элементами с сильно отличающимися атомными массами, что вызывает дополнительные искажения кристаллической решетки и как следствие – дополнительное рассеяние фононов на точечных дефектах. Именно благодаря данному подходу были достигнуты максимальные значения термоэлектрической добротности, которые составили 1,5 при температуре 823 К для соединения номинального состава $Ti_{0,5}Zr_{0,25}Hf_{0,25}NiSn$ *n*-типа проводимости и 1,6 при температуре 1200 К для соединения номинального состава $(Nb_{0,6}Ta_{0,4})_{0,8}Ti_{0,2}FeSb$ *p*-типа проводимости [10,12].

Несмотря на высокие значения термоэлектрической добротности и очевидные преимущества данного класса материалов перед другими в том же рабочем интервале температур, их промышленное производство весьма ограничено в силу сложности синтеза. Традиционный метод получения сплавов полу-Гейслера включает в себя дуговую плавку компонентов, не позволяющую получить гомогенное распределение компонентов в образце и желаемый однофазный образец. Для обеспечения гомогенности образцы подвергаются дальнейшей индукционной плавке и длительному высокотемпературному отжигу в кварцевой ампуле с последующим компактированием методом искрового плазменного спекания либо горячего прессования. После спекания образец также подвергается высокотемпературному отжигу в кварцевой ампуле с целью снятия внутренних напряжений [14,15]. Суммарное время синтеза составляет около 3 недель и при этом сложно воспроизводимо в промышленных масштабах.

Альтернативой традиционному методу получения сплавов полу-Гейслера предлагается метод механохимического синтеза. Путем соударений частиц порошка о размольные тела и стаканы, происходит их измельчение, а также образование слоистого композита, между слоями которого протекают химические реакции, тем самым образуя соединение необходимого фазового состава. Механохимический синтез позволяет на

порядки сократить время синтеза, суммарное время которого не будет превышать 5-7 часов. В дополнение к этому, образовавшиеся в процессе высокоэнергетического размола частицы фазы являются наноразмерными, что приводит к уменьшению значений решеточной теплопроводности за счет дополнительного рассеяния фононов на границах зерен. Также в процессе высокоэнергетического размола, атомы склонны занимать различные позиции в кристаллической решетке, что приводит к определенной степени разупорядочения и снижению решеточной составляющей теплопроводности за счет рассеяния на точечных дефектах [16,17].

В данной работе предлагается исследование альтернативного метода получения сплавов полу-Гейслера номинального состава $Ti_{0,5}Zr_{0,25}Hf_{0,25}NiSn$ – механохимического синтеза. По описанным выше причинам предполагается снижение решеточной составляющей теплопроводности по сравнению с традиционным методом получения, а также адаптация метода для промышленного производства данных материалов.

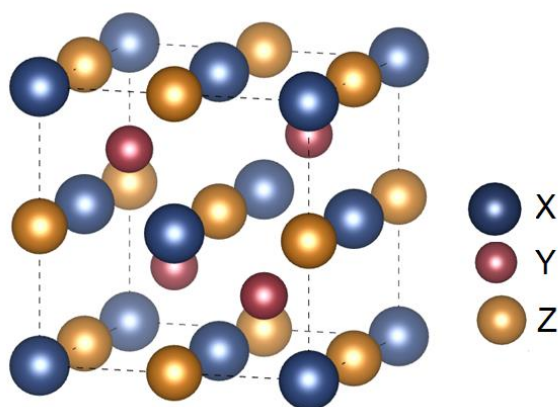


Рисунок 2 – Кристаллическая структура сплава полу-Гейслера

Большинство сплавов полу-Гейслера, исследуемые как термоэлектрические материалы, имеют $VEC = 18$. Причем как для материалов p -, так и n -типов проводимости были получены значения $zT > 1,5$. Среди материалов n -типа проводимости лучшие значения термоэлектрической добротности были получены для соединений $MNiSn$ ($M = Ti, Zr, Hf$). Максимальное значение $zT = 1,5$ при $T = 823$ К было получено для соединения номинального состава $Ti_{0,5}Zr_{0,25}Hf_{0,25}NiSn$ [10]. Среди материалов p -типа проводимости, самые высокие значения термоэлектрической добротности были получены для соединений типа $RFeSb$ ($R = V, Nb, Ta$). Максимальное значение $zT = 1,6$ при $T = 1200$ К было получено для соединения номинального состава $(Nb_{0,6}Ta_{0,4})_{0,8}Ti_{0,2}FeSb$ [12].

В отличие от других классов термоэлектрических материалов, высокие значения zT для сплавов полу-Гейслера достигаются за счет чрезвычайно высоких значений фактора мощности $S^2\sigma$. Причиной, ограничивающей дальнейшее увеличение значений zT является высокая теплопроводность, основной вклад в которую вносит электронная составляющая. Помимо высоких значений электронной составляющей теплопроводности, высокие значения имеет и решеточная составляющая теплопроводности, обусловленная высокой кристаллической симметрией. Решеточная составляющая теплопроводности составляет ~ 20 Вт/(м·К) при комнатной температуре. Поэтому большая часть исследований термоэлектрических сплавов Гейслера направлена на уменьшение решеточной составляющей теплопроводности за счет увеличения степени рассеяния фононов на границах зерен (наноструктурирование), внедрение нановключений, распределяющихся по границам зерен.

Помимо упомянутых выше подходов, исследователями широко изучается подход изовалентного замещения атомов в соединении. Изовалентное замещение уже давно признано наиболее эффективным способом оптимизации термоэлектрических свойств в полу-Гейслерах [21-25]. Отличающиеся по размеру и массе атомы создают дополнительные

искажения кристаллической решетки, тем самым увеличивая рассеяние высокочастотных фононов на точечных дефектах, что приводит к уменьшению значений $\kappa_{\text{реш}}$. Однако изовалентное замещение также будет препятствовать переносу носителей из-за возмущения периодического потенциала, что приведет к снижению подвижности носителей заряда и электропроводности. Однако исследователями было продемонстрировано, что уменьшение теплопроводности превосходит улучшение электрофизических свойств, что в итоге приводит к увеличению термоэлектрической добротности zT . Для соединений p -типа проводимости (Nb,Ta)FeSb и n -типа проводимости (Zr,Hf)NiSn значения zT составили 1,6 и 1,2, соответственно.

Помимо улучшения свойств уже известных термоэлектрических сплавов Гейслера, также важной задачей является поиск новых соединений с потенциально высокими значениями термоэлектрических свойств. Теоретическими методами, в частности – DFT, были предсказаны соединения ZrCoBi, NbCoSb со значениями $zT \sim 1,5$ при температуре ~ 950 K [20,28].

1.1.1 Сплавы полу-Гейслера на основе TiNiSn

Как упоминалось ранее, наиболее эффективными сплавами полу-Гейслера n -типа проводимости являются соединения системы Ti-Ni-Sn. Термоэлектрическая добротность нелегированных сплавов полу-Гейслера TiNiSn не превышает 0,6 из-за чрезвычайно высоких значений теплопроводности. Температурная зависимость термоэлектрической добротности zT для соединений TiNiSn представлена на рисунке 3.

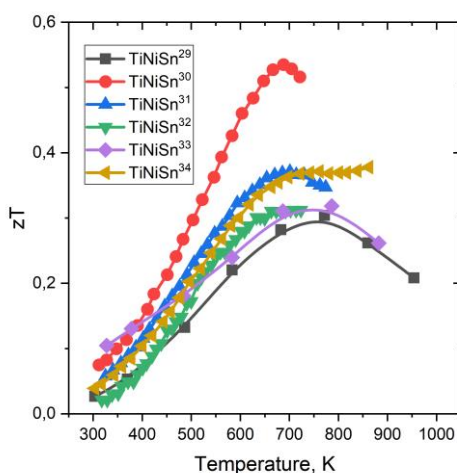


Рисунок 3 – Температурная зависимость термоэлектрической добротности сплавов полу-Гейслера на основе TiNiSn. Адаптировано из [29 - 34]

В 2017 году группой австрийских ученых под руководством профессора П. Рогла была опубликована работа, в которой были достигнуты значения термоэлектрической добротности, не превзойденные до сих пор. В данной работе исследователи применили подход изовалентного замещения атомов Ti на более тяжелые атомы Zr и Hf, что позволило достичь значений $zT = 1,5$ при $T = 823$ К. Из-за высокой стоимости элементарного Hf, авторами был также предложен альтернативный подход, позволяющий достичь высоких значений термоэлектрической добротности, не используя Hf в качестве исходного компонента. Химическое соединение с меньшей стоимостью исходных компонентов имело состав $Ti_{0,5}Zr_{0,48}Nb_{0,02}NiSn_{0,98}Sb_{0,02}$, демонстрируя значения термоэлектрической добротности $\sim 1,2$ при $T = 823$ К [10].

1.1.2 Традиционный метод получения сплавов полу-Гейслера

Как правило, в состав сплавов полу-Гейслера входят элементы с температурой плавления, превышающей 1500 К, поэтому для гомогенного распределения элементов в образце первой стадией получения является дуговая плавка, в которой достигаются температуры порядка 3000 °С. Для обеспечения гомогенного распределения компонентов в образце, слиток переворачивают и повторно переплавляют минимум 3 раза. Тем не менее, даже после трех плавок в материал не является однофазным. Далее с целью достижения гомогенности слиток переплавляют методом индукционной плавки. Затем полученный слиток подвергается длительному высокотемпературному отжигу в кварцевой ампуле. Полученный однофазный образец подвергается компактированию методом искрового плазменного спекания, либо горячего прессования. Полученный объемный образец в свою очередь подвергается очередному длительному высокотемпературному отжигу в кварцевой ампуле с последующей закалкой.

Данный метод позволяет получить образцы с минимальным содержанием вторичных фаз с элементным составом близким к номинальному, демонстрирующие прекрасные механические и физические свойства. Однако, термоэлектрическая добротность не является определяющей характеристикой материала с точки зрения промышленного производства термоэлектрических материалов и устройств. Говоря о промышленном производстве сплавов полу-Гейслера методом, описанным выше, то он практически невозможен, так как является время- и энергозатратным и что самое важное – не адаптируемым к промышленному производству.

В этом контексте важной задачей становится поиск альтернативного, более быстрого метода получения сплавов полу-Гейслера со свойствами, не уступающими образцам,

полученным традиционным методом. Одним из таких методов может служить механохимический синтез.

1.1.3 Механохимический синтез сплавов полу-Гейслера

Механохимический метод запускает химические реакции при помощи механической энергии соударения частиц порошка о размольные тела и стенки размольных стаканов. Температуры протекания синтеза, как правило, значительно ниже тем требуется в традиционном случае, из-за преобладания кинетики над термодинамическими ограничениями [35,36]. Таким образом, данный метод позволяет получать образцы со стехиометрией, близкой к номинальной, избегая потери летучих элементов при испарении во время синтеза, которые часто входят в состав полу-Гейслеров. Более того, образцы, полученные методом механохимического синтеза, обычно демонстрируют мелкозернистую структуру, что потенциально может способствовать снижению решеточной составляющей теплопроводности. Также для материалов, полученных методом высокоэнергетического размола, характерна определенная степень разупорядочения. В случае полу-Гейслеров атомы разного сорта склонны занимать позиции в различных подрешетках равновероятно, что также приводит к заметному уменьшению значений решеточной теплопроводности.

Механохимические реакции порошков часто рассматриваются как многократно повторяющиеся процессы холодной сварки под давлением. При первичном соударении шаров с частицей металла она расплющивается, то есть увеличивается отношение площади поверхности частицы к ее объему. Расплющенные частицы металла контактируют между собой, образуя слоистый композит порошковых частиц. При дальнейшем размоле слои композита утоняются с последующим ускорением диффузионных процессов между слоями. Существует пять типичных стадий эволюции смеси порошков пластичных материалов. Схематично эти стадии представлены на рисунке 4.

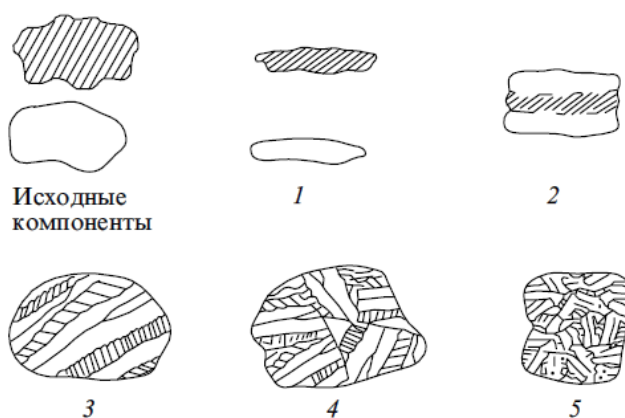


Рисунок 4 – Стадии эволюции смеси порошков пластичных материалов. 1 – пластическая деформация исходных частиц; 2 – образование новых контактов между исходными элементами; 3 – накопление дислокация и дробление слоев на блоки; 4,5 – последующие стадии перемешивания и диффузии с образованием необходимой фазы [37]

Существенным преимуществом данного метода в технологическом плане является его адаптируемость к крупномасштабному производству и значительное уменьшение суммарного времени синтеза по сравнению с традиционным методом синтеза. От момента загрузки исходных компонентов в размольный стакан до получения объемного образца после искрового плазменного спекания проходит от 5 до 7 часов [38,39].

Однако наряду с очевидными преимуществами механохимического синтеза по сравнению с традиционным, имеется и ряд недостатков, наиболее существенным из которых является намол материалов размольных тел и шаров в образец. Так как все термоэлектрические свойства являются структурно-чувствительными, наличие в образце примеси, не принадлежащей исследуемой системе, негативно сказывается на свойствах. Тем не менее, количество намолотого материала можно свести к минимуму путем подбора оптимальных параметров синтеза, таких как соотношение массы порошка к массе размольных тел, скорость вращения барабанов (в случае планетарных мельниц), время высокоэнергетического размола.

Также в случае размола пластических материалов, особенностью механохимического является налипание порошков на стенку размольных стаканов. Данная особенность заметно снижает количество извлекаемого порошка необходимой фазы. Для увеличения извлекаемого порошка часто применяется дополнительный помол с поверхностно-активным веществом, не вступающим в реакцию с образовавшейся фазой. Часто в данных целях используют гексан C_6H_{14} , либо стеарин $C_{57}H_{110}O_6$. Дополнительный помол с гексаном позволяет в разы увеличить количество извлекаемого порошка, при этом не оказывая влияние на фазовый состав исследуемого образца.

2 Экспериментальная часть

Сплав полу-Гейслера номинального состава $Ti_{0,5}Zr_{0,25}Hf_{0,25}NiSn$ был синтезирован методом механохимического синтеза. Стехиометрическая смесь исходных порошков Ti (99,9 %, АО «Полема»), Zr (99,9 %, АО «Полема»), Hf (99,9 %, АО «Полема»), Ni (99,9 %, ООО «ХимКрафт»), Sn (99,9 %, ООО «ХимКрафт») помещалась в стальные барабаны в инертной атмосфере. Во всех экспериментах использовались барабаны из нержавеющей стали объемом 250 мл. В качестве размольных тел использовались шары из нержавеющей стали диаметром 5 мм. Соотношение массы порошка к массе размольных тел составляло 1:20. Стехиометрическая смесь номинального состава $Ti_{0,5}Zr_{0,25}Hf_{0,25}NiSn$ подвергались высокоэнергетическому размолу со скоростью 694 об/мин в течение 5, 15, 30 и 60 минут с использованием высокоскоростной планетарной мельницы Активатор 2S (Активатор, Россия). Учитывая, что общая скорость вращения зависит от скорости вращения размольных стаканов вокруг своей оси и основного диска, вращающегося в том же направлении, соотношение между скоростями вращения стаканов основного диска было принято равное 1, то есть общая скорость вращения составляла 694 об/мин. Затем, с целью увеличения массы извлекаемого из стаканов порошка, в стаканы было добавлено по 10 мл поверхностно-активного вещества (гексана) после чего размол повторялся при тех же параметрах в течение ещё 5 минут. Полученные порошки помещались в цилиндрическую графитовую пресс-форму после чего проводилось искровое плазменное спекание (SPS, Labox 650, SinterLand, Япония) порошков с целью получения объемных и плотных образцов при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °C в атмосфере Ar.

Полученные образцы были охарактеризованы с использованием ряда следующих техник: порошковая рентгеновская дифракция для исследования структурных характеристик, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) для анализа морфологии и однородности, микрорентгеноспектральный анализ (МРСА), также известный как энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС) для исследования и оценки элементного состава, дифференциальный метод измерения коэффициента Зеебека.

Съемка рентгеновских дифрактограм образцов на разных стадиях синтеза проводилась при комнатной температуре с использованием дифрактометра Дифрей 401 (АО Научные приборы, Россия) с $CrK\alpha$ излучением ($\lambda = 2,2937 \text{ \AA}$). Анализ микроструктуры и элементного состава, проводящийся методами СЭМ и ЭДС был реализован с использованием сканирующего электронного микроскопа Vega 3SB (Tescan, Чехия) с приставкой для энергодисперсионного анализа (x-act, Oxford Instruments, Великобритания).

3 Обсуждение результатов

На 1 этапе работы происходила отработка режимов высокоэнергетического размола. Для подбора оптимального времени, были проведены серии экспериментов, суммарное время помола которых составило 5, 15, 30 и 60 минут. Дифрактограммы порошков после соответствующих режимов помола представлены на рисунке 5.

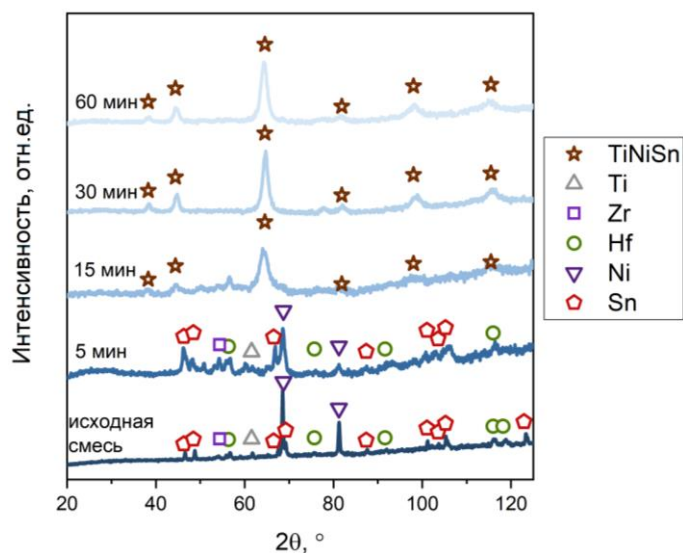


Рисунок 5 – Дифрактограммы порошков исходной смеси реагентов, после 5, 15, 30 и 60 минут высокоэнергетического размола, соответственно

Также на рисунке 6 представлены микрофотографии образцов после 5, 15, 30 и 60 минут высокоэнергетического помола. После 5 минут высокоэнергетического размола наблюдается измельчение порошка, деформация исходных частиц и образование бинарных соединений. После 15 минут помола наблюдается образование основной фазы полу-Гейслера на основе TiNiSn со значительным содержанием вторичных фаз. Элементный состав близок к номинальному. После 30 минут высокоэнергетического помола наблюдается образование однофазного образца с элементным составом близким к номинальному. После 60 минут высокоэнергетического помола также наблюдается однофазный образец, однако также наблюдается значительное содержание материала размольных тел и стакана в образце (в данном случае – железа). На основании проведенной серии экспериментов был сделан вывод, что оптимальное время синтеза полу-Гейслера на основе TiNiSn составило 30 минут.

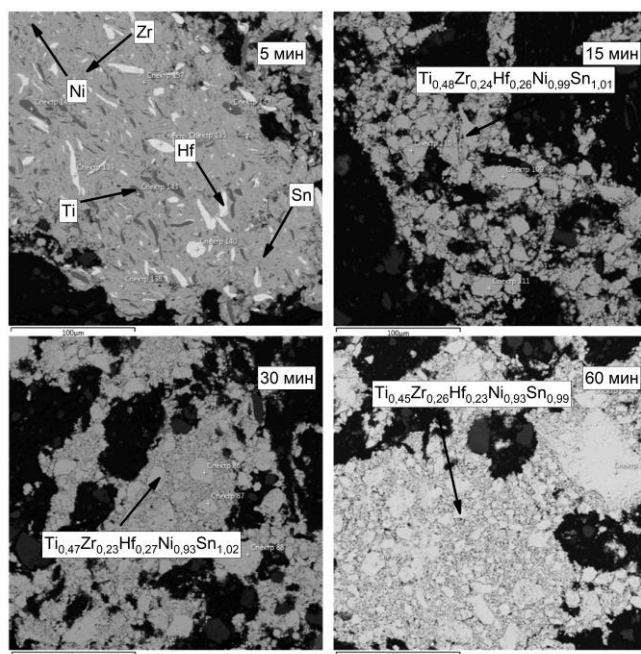


Рисунок 6 – Микрофотографии порошков после 5, 15, 30 и 60 минут высокоэнергетического помола

Однако количество порошка, извлекаемого из стакана, составило ~10 % от загружаемого, что является неудовлетворительным результатом в контексте промышленно масштабируемой технологии производства. С целью увеличения количества извлекаемого продукта реакции был использован дополнительный помол в присутствии поверхностно-активного вещества – гексана. Химических реакций между гексаном и сплавом полу-Гейслера не наблюдалось, однако количество извлекаемого порошка увеличилось до ~50 % от загружаемого. Дифрактограммы порошков до помола в присутствии гексана и после представлены на рисунке 7.

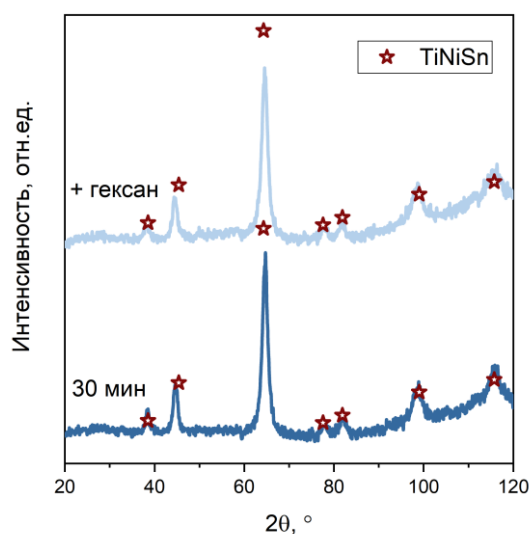


Рисунок 7 – Дифрактограммы до и после высокоэнергетического помола с гексаном

Следующим этапом работы была отработка режима искрового плазменного спекания образцов. На рисунке 8 представлены дифрактограммы образцов после искрового плазменного спекания при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °С.

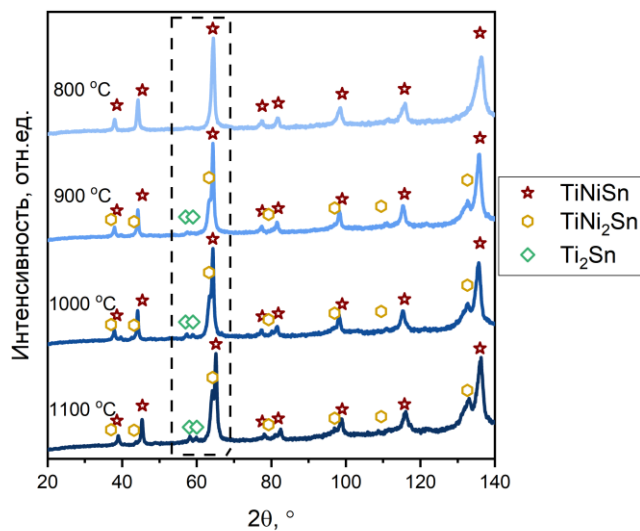
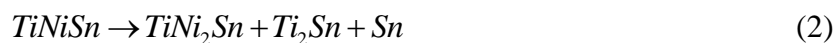


Рисунок 8 - Дифрактограммы образцов после искрового плазменного спекания при температурах 800, 900, 1000 и 1100 °С

При повышении температуры спекания, на дифрактограмме наблюдается закономерный рост пика, соответствующий фазе полного Гейслера на основе $TiNi_2Sn$. Разложение сплава полу-Гейслера на основе $TiNiSn$ осуществляется в соответствии с реакцией, представленной в уравнении (2):



Результаты измерения коэффициента Зеебека для образцов, полученных при различных температурах спекания, представлены на рисунке 9.

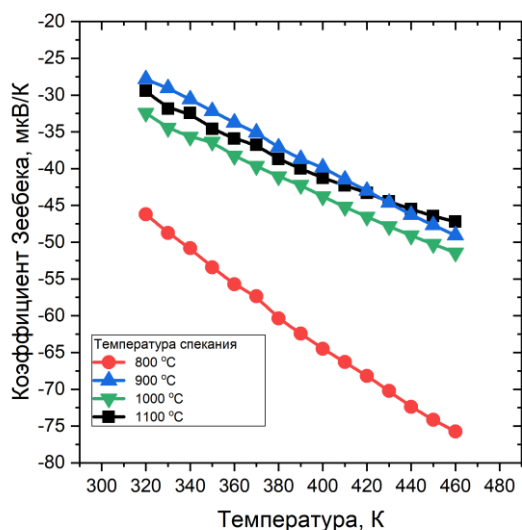


Рисунок 9 – Температурные зависимости коэффициента Зеебека, полученные при температурах спекания 800, 900, 1000 и 1100 °С, соответственно

Значение коэффициента Зеебека для всех образцов во всем исследуемом интервале температур демонстрируют отрицательные значения, что говорит о преобладании электронов как основных носителей заряда в материале. Абсолютные значения коэффициента Зеебека для образца, полученного при температуре спекания 800 °С, выше всех остальных в 2 раза, что, очевидно, связано с фазовым составом полученных образцов. Значения коэффициента Зеебека сопоставимы со значениями в аналогичных работах, однако в данной работе предлагается максимально быстрый метод получения из всех изученных ранее.

ВЫВОДЫ

Широкое применение термоэлектрических генераторов ограничивается их низкой эффективностью, которая обуславливается недостаточной эффективностью материалов рабочих тел. Помимо этого, материалы, демонстрирующие высокие термоэлектрические свойства, в наши дни возможно получать только в лабораторных условиях в течение длительного времени. В частности, синтез одного экспериментального образца сплава полу-Гейслера состава $Ti_{0,5}Zr_{0,25}Hf_{0,25}NiSn$, полученного традиционным методом, составляет около 3 недель. По описанной причине разработка альтернативного метода синтеза, позволяющего наладить промышленное производство материалов с высокими значениями термоэлектрической добротности ($zT = 1,5$ при $T = 823$ К) является актуальной задачей.

Альтернативой традиционному методу синтеза предлагается механохимический синтез, заключающийся в высокоэнергетическом размоле исходной смеси порошков. Суммарное время синтеза объемного поликристаллического образца занимает не более 7 часов. Также важно, что данный метод синтеза является адаптируемым к промышленному производству. Помимо технологических преимуществ, механохимический синтез оказывает влияние и на физические свойства материала. Образующаяся в процессе высокоэнергетического размола мелкозернистая структура приводит к заметному уменьшению решеточной составляющей теплопроводности.

На основании проведенных экспериментов утверждается, что однофазный образец соединения $Ti_{0,5}Zr_{0,25}Hf_{0,25}NiSn$ может быть получен за 30 минут, а общее время синтеза объемного поликристаллического образца не превышает 7 часов. Свойства образцов, полученных данным методом, сопоставимы с литературными данными, однако время синтеза – существенно меньше.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Freer R., Powell A. V. Realising the potential of thermoelectric technology: A Roadmap //Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – Т. 8. – №. 2. – С. 441-463.
- 2 Jackson R. B. et al. Reaching peak emissions // Nature Climate Change. – 2016. – V. 6. – №. 1. – P. 7-10.
- 3 Hong M., Chen Z. G., Zou J. Fundamental and progress of Bi₂Te₃-based thermoelectric materials //Chinese Physics B. – 2018. – Т. 27. – №. 4. – С. 048403.
- 4 Rogl G. et al. In-doped multifilled n-type skutterudites with ZT= 1.8 //Acta Materialia. – 2015. – Т. 95. – С. 201-211.
- 5 Pei Y. et al. High thermoelectric figure of merit in heavy hole dominated PbTe //Energy & Environmental Science. – 2011. – Т. 4. – №. 6. – С. 2085-2089.
- 6 Park J. W. et al. Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted CaMnO₃ at high temperature //Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Т. 487. – №. 1-2. – С. 550-555.
- 7 Liu Y. et al. Synergistically optimizing electrical and thermal transport properties of BiCuSeO via a dual-doping approach //Advanced Energy Materials. – 2016. – Т. 6. – №. 9. – С. 1502423.
- 8 Qin Y. et al. Doping Effect on Cu₂Se Thermoelectric Performance: A Review //Materials. – 2020. – Т. 13. – №. 24. – С. 5704.
- 9 Chen Z. G. et al. High-performance SnSe thermoelectric materials: progress and future challenge //Progress in Materials Science. – 2018. – Т. 97. – С. 283-346.
- 10 Rogl G. et al. (V, Nb) - doped half Heusler alloys based on {Ti, Zr, Hf} NiSn with high ZT //Acta Materialia. – 2017. – Т. 131. – С. 336-348.
- 11 Joshi G. et al. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys //Nano letters. – 2008. – Т. 8. – №. 12. – С. 4670-4674.
- 12 Yu J. et al. High performance p-type half-Heusler thermoelectric materials //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2018. – Т. 51. – №. 11. – С. 113001.
- 13 Tavassoli A. et al. On the Half-Heusler compounds Nb_{1-x} {Ti, Zr, Hf} xFeSb: Phase relations, thermoelectric properties at low and high temperature, and mechanical properties //Acta materialia. – 2017. – Т. 135. – С. 263-276.
- 14 Rogl G. et al. Mechanical properties of half-Heusler alloys //Acta Materialia. – 2016. – Т. 107. – С. 178-195.
- 15 Fu C. et al. Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-Heusler thermoelectric materials //Nature communications. – 2015. – Т. 6. – №. 1. – С. 1-7.

16 Xie H. et al. Beneficial contribution of alloy disorder to electron and phonon transport in half-Heusler thermoelectric materials //Advanced Functional Materials. – 2013. – T. 23. – №. 41. – C. 5123-5130.

17 Yang J., Meisner G. P., Chen L. Strain field fluctuation effects on lattice thermal conductivity of ZrNiSn-based thermoelectric compounds //Applied physics letters. – 2004. – T. 85. – №. 7. – C. 1140-1142.

18 Graf T., Felser C., Parkin S. S. P. Simple rules for the understanding of Heusler compounds //Progress in solid state chemistry. – 2011. – T. 39. – №. 1. – C. 1-50.

19 Anand S. et al. Double half-Heuslers //Joule. – 2019. – T. 3. – №. 5. – C. 1226-1238.

20 Xia K. et al. Half-Heusler thermoelectric materials //Applied Physics Letters. – 2021. – T. 118. – №. 14. – C. 140503.

21 Chen L. et al. Uncovering high thermoelectric figure of merit in (Hf, Zr) NiSn half-Heusler alloys //Applied Physics Letters. – 2015. – T. 107. – №. 4. – C. 041902.

22 Populoh S. et al. High figure of merit in (Ti, Zr, Hf) NiSn half-Heusler alloys //Scripta Materialia. – 2012. – T. 66. – №. 12. – C. 1073-1076.

23 Sakurada S., Shutoh N. Effect of Ti substitution on the thermoelectric properties of (Zr, Hf) NiSn half-Heusler compounds //Applied Physics Letters. – 2005. – T. 86. – №. 8. – C. 082105.

24 Jeong H. et al. Origin of low thermal conductivity in $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{1.02}\text{Sb}$ half-Heusler thermoelectric materials //Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – T. 41. – №. 7. – C. 4175-4181.

25 Tian Y. et al. Defect charging and resonant levels in half-Heusler $\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ //Materials Today Physics. – 2021. – T. 16. – C. 100278.

26 Downie R. A. et al. Metal distributions, efficient n-type doping, and evidence for in-gap states in TiNiM_ySn (M= Co, Ni, Cu) half-Heusler nanocomposites //Chemistry of Materials. – 2015. – T. 27. – №. 7. – C. 2449-2459.

27 Berry T. et al. Enhancing thermoelectric performance of TiNiSn half-Heusler compounds via modulation doping //Chemistry of Materials. – 2017. – T. 29. – №. 16. – C. 7042-7048.

28 Zhu H. et al. Discovery of ZrCoBi based half Heuslers with high thermoelectric conversion efficiency //Nature communications. – 2018. – T. 9. – №. 1. – C. 1-9.

29 Kim S. W., Kimura Y., Mishima Y. High temperature thermoelectric properties of TiNiSn-based half-Heusler compounds //Intermetallics. – 2007. – T. 15. – №. 3. – C. 349-356.

30 Downie R. A. et al. Enhanced thermoelectric performance in TiNiSn-based half-Heuslers //Chemical communications. – 2013. – T. 49. – №. 39. – C. 4184-4186.

31 Barczak S. A. et al. Impact of interstitial Ni on the thermoelectric properties of the half-

Heusler TiNiSn //Materials. – 2018. – T. 11. – №. 4. – C. 536.

32 Gelbstein Y. et al. Thermoelectric properties of spark plasma sintered composites based on TiNiSn half-Heusler alloys //Journal of Materials Research. – 2011. – T. 26. – №. 15. – C. 1919-1924.

33 Zou M. et al. Fabrication and thermoelectric properties of fine-grained TiNiSn compounds //Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – T. 182. – №. 11. – C. 3138-3142.

34 Birkel C. S. et al. Improving the thermoelectric properties of half-Heusler TiNiSn through inclusion of a second full-Heusler phase: microwave preparation and spark plasma sintering of $\text{TiNi}_{1+x}\text{Sn}$ //Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – T. 15. – №. 18. – C. 6990-6997.

35 Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling //Progress in materials science. – 2001. – T. 46. – №. 1-2. – C. 1-184.

36 Boldyrev V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids //Russian Chemical Reviews. – 2006. – T. 75. – №. 3. – C. 177.

37 Grigorieva T. F., Barinova A. P., Lyakhov N. Z. Mechanochemical synthesis of intermetallic compounds //Russian Chemical Reviews. – 2001. – T. 70. – №. 1. – C. 45-63.

38 Baláž M. et al. Ultrafast mechanochemical synthesis of copper sulfides //RSC advances. – 2016. – T. 6. – №. 91. – C. 87836-87842.

39 Zyryanov V. V. Ultrafast mechanochemical synthesis of mixed oxides //Inorganic Materials. – 2005. – T. 41. – №. 4. – C. 378-392.