第 49 卷第 3 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 3
2021 年 3 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　March，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20200575

快速非平衡技术制备 ZrNiSn 及其纳微结构与热电性能

杨东旺[1]，罗婷婷[1,2]，苏贤礼[1]，鄢永高[1]，唐新峰[1]

(1. 材料复合新技术国家重点实验室，武汉 430070；2. 武汉理工大学材料研究与测试中心，武汉 430070)

摘　要：利用外加引火剂的自蔓延高温合成(SHS)反应形成的“化学反应加热炉”引发 ZrNiSn 的 SHS 反应，在反应物坯体处于红热软化状态下快速加压制备得到致密的 ZrNiSn 块体。对材料物相及微结构进行表征，并对热电性能进行测试。结果表明：ZrNiSn 内部存在大量纳米晶核和高浓度位错群及应力起伏区，极大地增强了声子散射，显著减小了声子平均自由程，进而降低了晶格热导率，并且热电性能得到优化，在 873 K 时，*ZT* 值为 0.54。

关键词：化学炉；自蔓延高温合成；half-Heusler 合金；缺陷；热电
中图分类号：TB34　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)03–0597–08
网络出版时间：2021–02–24



Microstructure and Thermoelectric Transport Behavior of ZrNiSn Material Synthesized by Non-Equilibrium Technology

YANG Dongwang[1], *LUO Tingting*[1,2], *SU Xianli*[1], *YAN* Yonggao[1], *TANG Xinfeng*[1]
(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan 430070, China;
2. Materials Research and Test Center of Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: ZrNiSn bulk thermoelectric materials were synthesized by a self-propagating high-temperature synthesis (SHS) process. Phases and microstructure of ZrNiSn were investigated. Its thermoelectric property was tested. The results show that there are a large number of nuclei and high concentration of dislocation groups and stress fluctuation area inside the dense material, greatly enhancing the phonon scattering and reducing the phonon mean free paths, thus leading to the decreased lattice thermal conductivity of the materials. The thermoelectric properties of the material were optimized, and the *ZT* value is 0.54 at 873 K.

Keywords: chemical furnace; self-propagating high-temperature synthesis; half-Heusler alloy; defect; thermoelectric

新能源材料与技术是解决日益严峻的能源危机和环境污染问题的有效途径。热电材料因能实现热能与电能间的直接转换，在深空电源、汽车尾气废热回收利用、工业余热发电等方面有着巨大的应用前景[1–3]。热电材料的转换效率由无量纲热电优值 *ZT* 决定，它的定义是 $ZT=\alpha^2\sigma T/\kappa$，其中：$\alpha$ 为 Seebeck 系数；σ 为电导率；κ为总热导率；T 为绝对温度[1]。

材料的 Seebeck 效应首先在金属材料中发现[1]，随着半导体材料与技术的发展，研究者逐渐认识到半导体材料常常表现出比金属更加优异的热电性能。20 世纪 50 年代，研究者发现 2 种以上半导体形成的固溶体材料通常能够大幅度降低材料的热导率，进而提高 *ZT* 值。这一时期的典型热电材料是 Bi_2Te_3[4]、PbTe[5]、SiGe[6]等固溶体合金，也是迄今为止最重要的一类热电材料[7–14]。此后随着对热电材料中众多基础问题的逐步深入，很多新型热电材料被相继发现，如填充方钴矿(filled skutterudite)[15–16]、半赫斯勒化合物(half-Heusler)[17–19]、笼合物[20–21]、BiCuSeO[22–23]、SnSe[24–25]，以及结构复杂的 Zn_4Sb_3[26]、In_4Se_3[27–28]和 Cu_2Se[29–33]等。

收稿日期：2020–08–04。　修订日期：2020–08–19。
基金项目：国家自然科学基金重点项目(复合热电材料的界面调控与电热输运，51632006)。
第一作者：杨东旺(1989—)，男，博士。
通信作者：唐新峰(1962—)，男，博士，教授。

Received date: 2020–08–04.　**Revised date:** 2020–08–19.
First author: YANG Dongwang (1989–), male, Ph.D.
E-mail: ydongwang@whut.edu.cn
Correspondent author: TANG Xinfeng (1962–), male, Ph.D., Professor.
E-mail: tangxf@whut.edu.cn

ZrNiSn 化合物作为 half-Heusler 合金中的典型代表，不仅具有优异的热电性能，同时还具有良好的力学性能，因此近年来在中高温热电材料领域备受关注。在 ZrNiSn 晶体结构中，Zr-Sn 呈 NaCl 结构，其形成的立方体间隙中一半被 Ni 原子占据，另一半则未被填充[34]。ZrNiSn 为间接窄带隙半导体，禁带宽度为 0.1~0.3 eV，室温下电性能极为优越，Seebeck 系数约为–200 μV/K，电导率高达 10^5 S/m。与此同时，其热导率较高，室温下约为 7 W/(m·K)，这是限制其热电性能进一步提高的关键因素[34]。由于 Zr 与 Sn 的原子半径接近，ZrNiSn 化合物中很容易形成 Zr/Sn 反位缺陷[35–36]。此外，Larson 等[37]计算发现，相比于 Zr/Sn 反位缺陷，Ni/空位缺陷形成能更低。Xie 等[34]也通过实验发现，材料退火前后，其电学与热学性能没有发生明显变化，进一步确认 Zr/Sn 反位缺陷存在的可能性很低，最有可能的缺陷类型是过量 Ni (5%)占据空位。目前，ZrNiSn 最有效的载流子浓度调控手段是在 Sn 位进行 Sb 或者 Bi 掺杂，最有效的声子散射手段是在 Zr 位及 Ni 位实现固溶体，Shen 等[38]采用固相反应法制备的 $Hf_{0.5}Zr_{0.5}Ni_{0.8}Pd_{0.2}Sn_{0.99}Sb_{0.01}$ 在 800 K 时 *ZT* 达到 0.7，Yu 等[39]采用悬浮熔炼法制备的 $Hf_{0.6}Zr_{0.4}NiSn_{0.98}Sb_{0.02}$ 在 1 000 K 时 *ZT* 达到 1.0，Chen 等[40]通过球磨结合热压制备得到的 $Hf_{0.75}Zr_{0.25}NiSn_{0.99}Sb_{0.01}$ 在 873~973 K 范围内 *ZT* 达到 1.0。

如上所述，ZrNiSn 具有潜在热电应用价值，开发其简单快捷、对设备要求低、能耗少、重复性好且能规模化制备的材料合成方法显得尤为重要。实际上，ZrNiSn 中的缺陷类型及浓度对制备工艺过程极为敏感，进而显著影响材料热电性能[34]。相比于高温熔融、固相反应等平衡制备技术，非平衡制备技术得到的材料往往具有更加丰富的微结构，使材料表现出不同的电、热输运行为。2014 年，唐新峰等[41]发现，half-Heusler 合金可以通过自蔓延高温合成(self-propagating high-temperature synthesis，SHS)技术快速制备。所谓 SHS 技术，是指利用反应物间高化学反应放热效应来合成材料的技术，即反应物一旦被点燃，燃烧波将向未反应区传播，直至反应完全[42]。由于 SHS 后产物疏松多孔，ZrNiSn 产物粉体还需要进行后续的致密化过程，如等离子体活化烧结(plasma activated sintering，PAS)技术。从原料粉体到最终致密块体，在 20 min 内即可完成，极大地促进了 ZrNiSn 的合成制备。Hu 等[43]对上述 SHS 结合 PAS 技术进行了改进，当 ZrNiSn 的 SHS 反应刚刚完成时，合成的材料处于高温红热软化状态，此时立即对合成的 ZrNiSn 产物施加轴向压力，产物将达到致密化，这个过程称之为自蔓延燃烧合成结合快速加压技术(self-propagating high-temperature synthesis combined with quick pressing，SHS+QP)。这一技术的改进，将后续的致密化过程结合在起始的 SHS 进程中，进一步缩短了块体材料制备时间。后续快速加压阶段，实际是对 SHS 反应的淬熄过程，对时间窗口的把握非常关键，如果不能完全知悉 SHS 的反应进程，会在错误的时刻实行快速加压，这将导致 SHS 反应不完全或后续致密化过程不充分。

本工作将在上述非平衡快速制备技术基础上进一步优化，拟引入合适的引火剂，利用其 SHS 反应制造出“化学反应加热炉(简称为化学炉)”，进而引发 ZrNiSn 的 SHS 反应。由于引火剂的 SHS 反应可以在高温维持一定时间，足以保证 ZrNiSn 完成 SHS 反应，并同时提供高温环境，再施加轴向高压，以保证材料致密化。将此方法称之为化学炉结合快速加压(chemical furnace combined with quick pressing，CF+QP)技术。在此基础上，对材料物相及微结构进行表征，同时对热电性能进行测试，阐明“材料合成–成分–结构–性能”间关系。

1 实验

1.1 ZrNiSn 块体材料制备

图 1 为化学炉结合快速加压技术制备 ZrNiSn 块体材料的实验过程示意图。由图 1 可见，选用的外加点火剂选用“氧化铬–铝–碳”自蔓延反应体系。徐崇君等[44]研究发现，化学计量比为 3:4:6 的 Cr_2O_3 粉、C 粉及 Al 粉体系，当外加剂 Al_2O_3 的含量(摩尔分数)为 40%时，反应剂系统的升温速率将超过 1 600 K/s，最高燃烧温度可达 1 796 K，高温持续时间(>1 573 K)可达 125 s，此即化学反应炉。钨丝通电后发热，可将引火剂引燃，进而引发 ZrNiSn 的 SHS 反应。细沙的作用是用于保护模具，同时可将轴向压力以准等静压的形式传递给目标样品。外部高速液压机(SHP32-160G 型液压机)提供轴压，按照油缸直径及样品横截面积换算，作用到样品上的实际压力约为 170 MPa。

按化学计量比 1:1:1 称量 Zr 粉(99.99%)、Ni 粉(99.9%)、Sn 粉(99.999%) 24 g 作为原料，混合均匀得到反应物；将反应物在 6 MPa 下冷压 5 min，得到直径 20 mm、高 18 mm 的预成型的圆柱形坯体，

然后在 200 MPa 下冷等静压 5 min，得到更为致密的直径 17.5 mm、高 16.6 mm 的圆柱形坯体；将所述圆柱形坯体放入自蔓延高温合成快速加压装置中(见图 1)，将引火剂点着，从而引发目标反应物坯体的 SHS 反应，当燃烧波蔓延至整个所述柱状坯体时(从点火开始 10 s)，所述柱状坯体正处于高温红热软化状态下，此时立刻施以 170 MPa 的准等静压，保压 1 min 使其致密化，即得到块体热电材料(简称为“CF+QP”样品)。沿垂直压力方向切割得到条形样品(3 mm×3 mm×12 mm)用于电性能测试，沿平行压力方向切割得到片状样品(8 mm×8 mm×2 mm)用于热扩散系数测试，确保电传导与热传导在同一个方向进行。其余边角余料则用于物相、比热容、场发射扫描电子显微镜(FESEM)及透射电子显微镜(TEM)等分析。

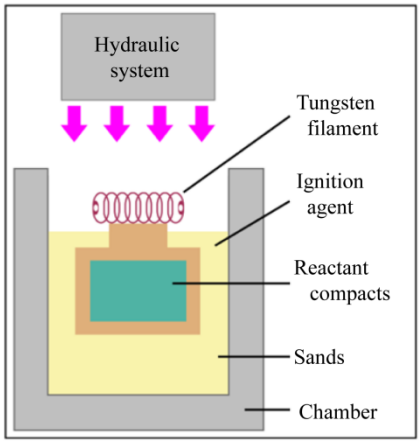


图 1　化学炉结合快速加压(CF+QP)非平衡制备技术合成 ZrNiSn 块体材料过程示意图

Fig. 1　Schematic diagram of the synthesized process of ZrNiSn bulk materials *via* chemical furnace combined with quick pressing

为了进行对比，采用传统的高频感应熔炼结合等离子体活化烧结技术合成样品(简称为“IM+PAS”样品)进行对比。即按化学计量比 1:1:1 称量 Zr 颗粒(99.99%)、Ni 颗粒(99.999%)、Sn 颗粒(99.999%)作为原料；将原料在 Ar 气氛下高频感应熔炼 2 min，重复熔炼 3 次；将所得块体装入球磨罐中，以 200 r/min 的速度球磨 4 h，得到粉末；将所得粉末进行等离子体活化烧结，压力为 65 MPa，1 173 K 下保温 10 min，得到致密度约为 99%的致密块体。块体样品切割方式与“CF+QP”样品相同。

1.2　材料表征

电导率(σ)及 Seebeck 系数(α)同时在 ULVAC-RIKO ZEM-3 (Ulvac，Japan)中测得(He 气氛)，系统误差分别为 3%和 5%；热扩散系数 D 在 LFA457 激光闪射仪(Netzsch，Germany)中测得，系统误差为 3%；高温比热容 C_p 在 Q20 (TA，USA)上测得，系统误差为 3%；密度(ρ)根据 Archimedes 法得到；最终热导率 $\kappa=D\times C_p\times\rho$。

利用 X 射线衍射仪对材料物相进行分析(XRD, Empyrean，Cu K_α 射线，PANalytical，Holland)；新鲜断裂面的形貌通过场发射扫描电镜(FESEM，SU8000，Hitachi，Japan)进行表征；精细微观形貌则采用高分辨透射电子显微镜(HRTEM，JEM-2100F，JEOL，Japan)进行表征。

2　结果与讨论

2.1　物相分析

将化学炉结合快速加压技术制备得到的块体样品进行物相分析，如图 2 所示。各谱峰与 ZrNiSn 标准 PDF 卡片吻合，表明 CF+QP 技术可成功制备 ZrNiSn 块体材料。作为参比样品，传统的高频感应熔炼结合等离子体活化烧结技术(IM+PAS)制备样品也为 ZrNiSn 单相。CF+QP 样品高角度谱峰要宽于 IM+PAS 样品，表明非平衡制备技术合成材料的结晶程度要低于对应平衡制备技术合成的材料。此外，CF+QP 样品低角度谱峰背景较高，表明非平衡制备技术合成的材料内部可能存在更加精细的微结构，诸如非晶、纳米晶。

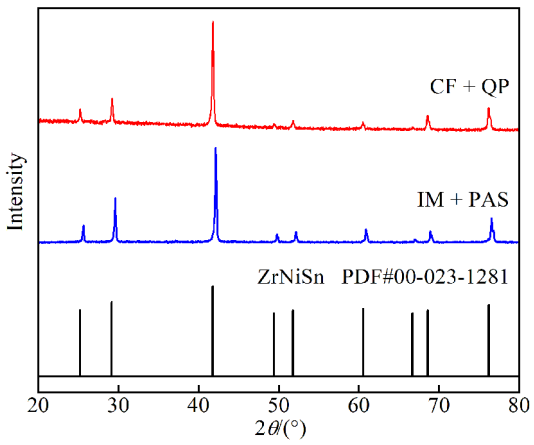


图 2　IM+PAS 及 CF+QP 技术制备块体材料的 XRD 谱

Fig. 2　XRD patterns of IM+PAS and CF+QP samples

2.2　微结构表征

图 3 为 IM+PAS (图 3a)及 CF+QP (图 3b~3d)块体样品新鲜断面的 FESEM 照片，其中，图 3c 与图 3d 分别为图 3b 中蓝色矩形框 1 及 2 区域的放大图。可以看出，传统 IM+PAS 技术制备样品晶粒硕大，尺

寸在几十至几百微米，且晶粒表面洁净(图 3a)。CF+QP 技术制备样品晶粒则显著细化，尺寸在几至几十微米(图 3b)。对晶粒表面进行放大后发现，产物晶界不清晰、似流动状，晶粒表面均匀分布着小于 20 nm 的未成形的晶核(图 3c、图 3d)。这是由于在化学炉及 ZrNiSn 自身 SHS 过程中，体系温度瞬间达到 1 273 K 以上，当施以 170 MPa 准等静压时，化学炉及目标产物被高速淬冷，使反应得到的 ZrNiSn 晶核及晶粒仍来不及长大，因此在体系中形成特殊的纳、微结构。

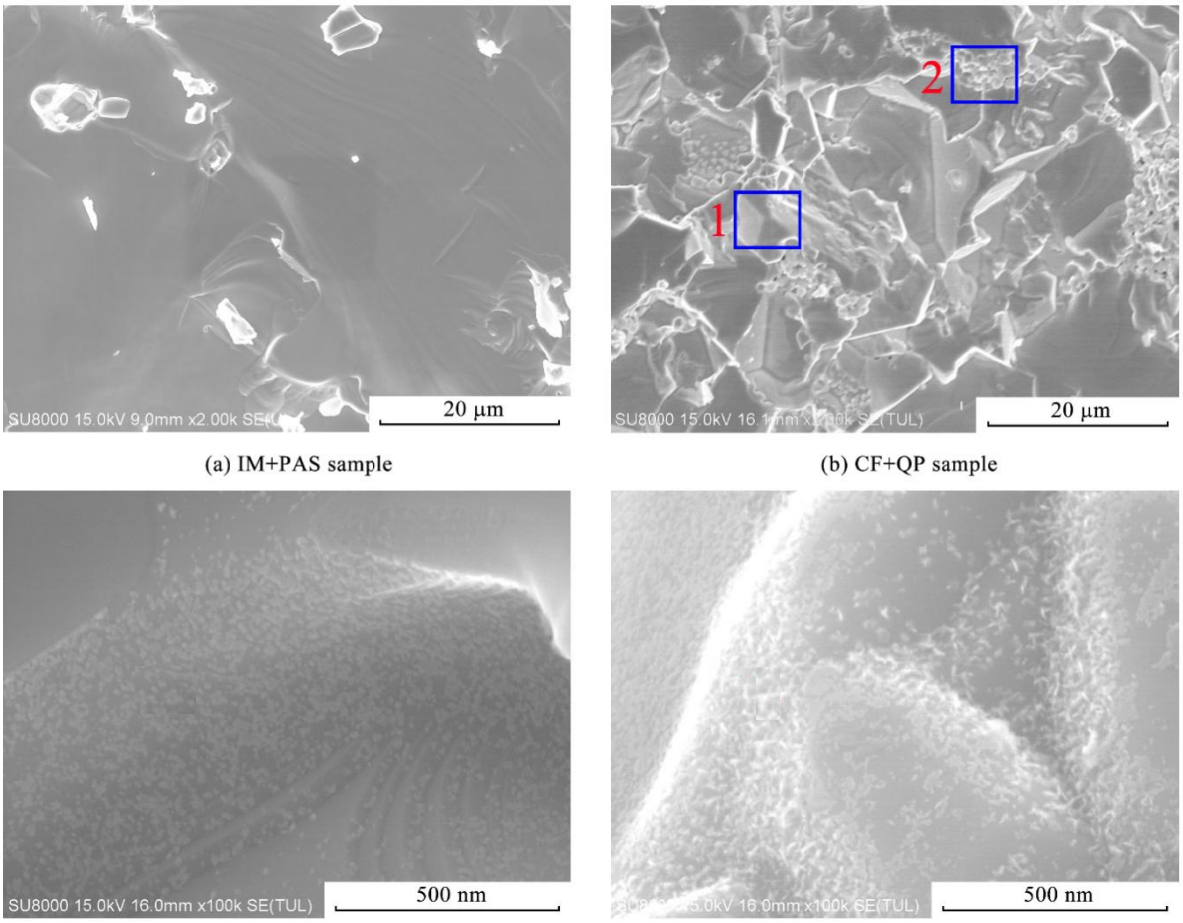
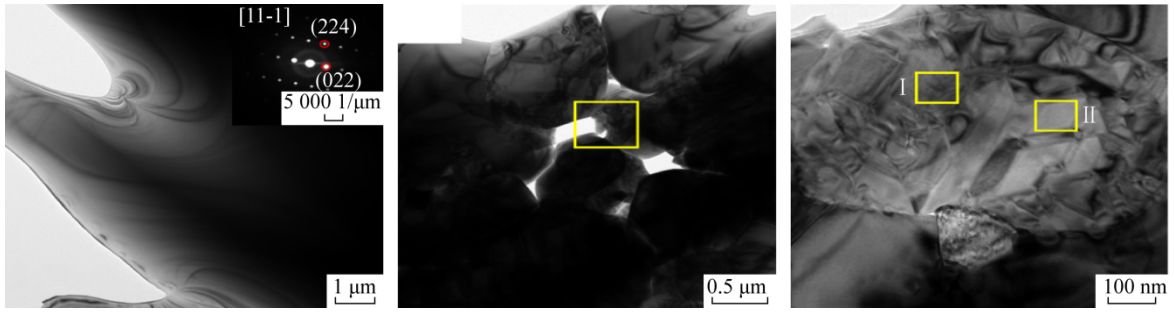


图 3 ZrNiSn 块体样品新鲜断面微结构

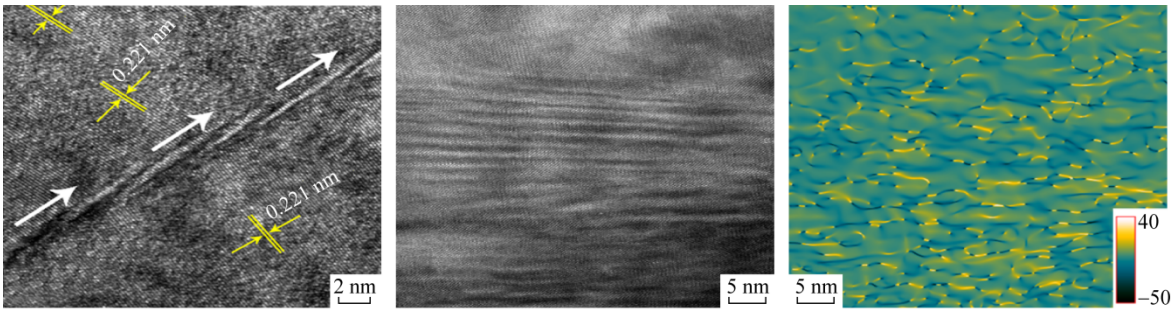
Fig. 3 Fracture surface morphologies of ZrNiSn bulk materials

为了深入探索特殊制备技术对微结构带来的显著影响，采用 HRTEM 对材料的微结构进一步表征，如图 4 所示。图 4a 为 IM+PAS 样品的低倍 TEM 照片，晶粒表面洁净，这与 FESEM 结果一致。图 4a 插图为[11$\bar{1}$]轴向的衍射谱，表现为良好的单晶衍射花样，进一步证实 IM+PAS 样品晶粒硕大且结晶性良好。图 4b 为 CF+QP 样品的低倍 TEM 照片，晶粒内部存在大量的位错群。图 4c 为图 4b 中黄色框所在区域放大图，可进一步清晰地看到应力应变集中区及未来得及长大的晶核，这与其 FESEM 结果一致。图 4c 中区域 I 的 HRTEM 照片如图 4d 所示，沿着箭头方向，同一晶粒被弯折成 2 个，其(022)晶面(对应晶面间距为 0.221 nm)偏转约 15°。晶界处则呈现多层位错，这是快速加压过程使得晶粒一面受压应力、另一面受拉应力破坏所致。图 4c 中区域 II 的 HRTEM 照片如图 4e 所示，图 4f 则为其对应的沿 *xy* 方向的应力分布图。可以看出，晶格高度扭曲，形成应力应变褶皱，这是快速加压过程使得晶粒两面受压应力破坏所致。

上述特殊的微结构在尺度上可与电子及声子的波长相当，这将显著改变电子与声子的平均自由程，进而显著影响材料的电、热输运行为。



(a) Low-magnification TEM image of IM+PAS sample　(b) Low-magnification TEM image of CF+QP sample　(c) Enlarged views of the yellow marked region in Fig. 4(b)



(d) HRTEM images of the yellow marked regions I in Fig. 4 (c)　(e) HRTEM images of the yellow marked regions II in Fig. 4 (c)　(f) Corresponding stress distribution map in Fig. 4 (e)

图 4　ZrNiSn 块体样品精细显微结构

Fig. 4　Fine microstructures of ZrNiSn bulk materials

2.3　热电性能

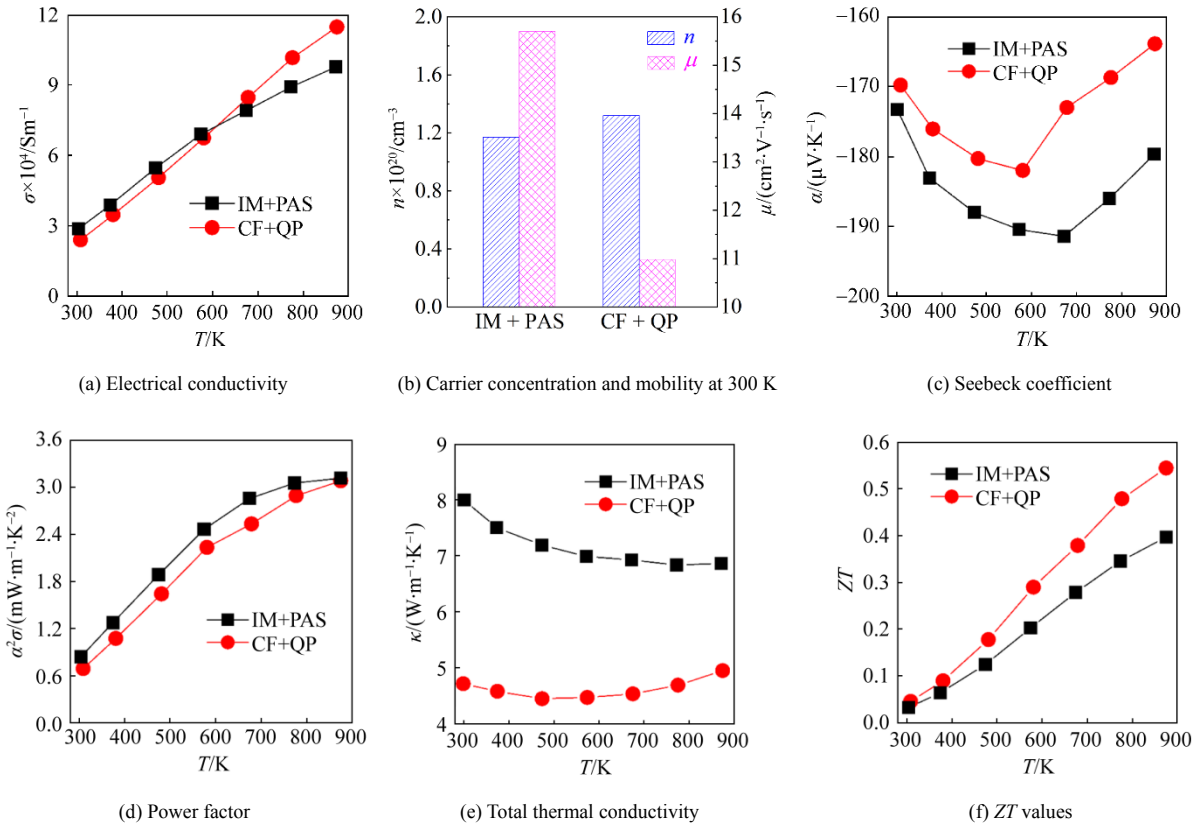
图 5a 为电导率随温度变化曲线，随着温度升高，IM+PAS 及 CF+QP 样品的电导率均逐渐增大，表现为半导体传输特性。图 5b 为 IM+PAS 及 CF+QP 样品在 300 K 时的载流子浓度和迁移率，分别为 1.17×10^{20} cm^{-3} 和 15.7 $cm^2/(V\cdot s)$、1.32×10^{20} cm^{-3} 和 11.0 $cm^2/(V\cdot s)$。可以看出，非平衡制备技术合成的材料载流子浓度更高，迁移率更小，总的电导率水平接近。由以上分析可知，CF+QP 材料中存在大量的纳米晶核和高浓度位错群及应力起伏区，这些缺陷将激发出更多载流子，与此同时也将强烈散射载流子，使其迁移率较平衡制备技术合成材料更低。

图 5c 为 Seebeck 系数随温度变化曲线，Seebeck 系数均为负值，表现为 *n* 型传导。随温度升高，IM+PAS 及 CF+QP 样品的 Seebeck 系数的绝对值先增大后降低，分别在 578 K 及 673 K 达到–182 μV/K 及–192 μV/K，这是高温下少数载流子本征激发所致。由于 CF+QP 样品的载流子浓度比 IM+PAS 样品高，其 Seebeck 系数的绝对值在 300~873 K 温区内均较低。结合电导率及 Seebeck 系数，可计算得到 IM+PAS 及 CF+QP 材料的功率因子，如图 5d 所示。IM+PAS 及 CF+QP 样品的功率因子在 300~873 K 温区内均较为接近，在 873 K 时均达到 3.1 $mW/(m\cdot K^2)$。

图 5e 为材料总热导率(κ)随温度变化曲线。对于 IM+PAS 样品，温度从 300 K 升高至 873 K，κ 从 8.0 W/(m·K)降低至 6.9 W/(m·K)；对于 CF+QP 样品，温度从 300 K 升高至 873 K，κ 从 4.7 W/(m·K)先降低至 4.5 W/(m·K)，再逐渐升高至 5.0 W/(m·K)。显然，在整个温区(300~873 K)内，相比于 IM+PAS 样品，CF+QP 样品的电导率接近，然而热导率得到显著降低，这是由化学炉结合快速加压非平衡制备技术带来的特殊纳、微结构强烈散射声子所致。

结合前述电、热分析，可计算得到材料无量纲热电优值 *ZT* 随温度变化曲线如图 5f 所示。在 873 K 时，IM+PAS 样品的 ZT_{max} 值高达 0.4。由于 CF+QP 技术引入的纳米晶核与高浓度位错群及应力起伏效应，在 873 K 时，样品的 ZT_{max} 值高达 0.54，相比于 IM+PAS 样品提高了约 35%。

为了进一步深入探究非平衡制备技术产生的特殊纳、微结构对热输运过程的影响，基于单抛物带凯恩模型(Single Kane Band model, SKB")，结合 α~T 变化关系，可计算出 ZrNiSn 系列样品的 Lorenz 常



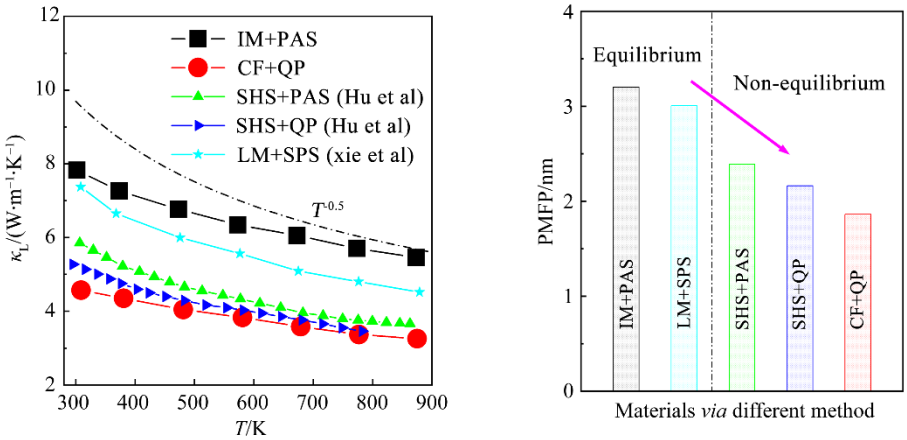
(a) Electrical conductivity (b) Carrier concentration and mobility at 300 K (c) Seebeck coefficient

(d) Power factor (e) Total thermal conductivity (f) *ZT* values

图 5 IM+PAS 及 CF+QP 样品的热电性能

Fig. 5 Thermoelectric performance of IM+PAS and CF+QP samples

数 L，再根据 Wiedemann-Franz 定律可以很好地估算出电子热导率的贡献：$\kappa_e=L\sigma T$[34]。此时，材料的晶格热导率 $\kappa_L=\kappa-\kappa_e$，如图 6a 所示。对于 IM+PAS 样品，温度从 300 K 升高至 873 K，κ_L 则从 7.8 W/(m·K)降低至 5.5 W/(m·K)；对于 CF+QP 样品，温度从 300 K 升高至 873 K，κ_L 则从 4.6 W/(m·K)降低至 3.3 W/(m·K)。显然，在整个温区(300~873 K)内，相比于 IM+PAS 样品，CF+QP 样品的晶格热导率显著降低。Xie 等[35]采用悬浮熔炼结合放电等离子体烧结技术制备样品(LM+SPS)及 Hu 等采用自蔓延高温合成技术结合等离子体活化烧结技术(SHS+PAS)[43]及自蔓延高温合成技术结合快速加压技术(SHS+QP)[45]制备样品的晶格热导率也放入图中一同比较。容易看出，所有样品的晶格热导率与



(a) Lattice thermal conductivity (b) Phonon mean free paths (PMFP) at 300 K

图 6 不同制备技术合成 ZrNiSn 材料的热输运行为[35, 43, 45]

Fig. 6 Thermal transport behavior of ZrNiSn bulk materials synthesized by different methods[35, 43, 45]

温度关系基本符合$\kappa_L \sim T^{-0.5}$，说明在ZrNiSn材料中，合金化散射与声学声子散射共同主导。此外，相比于平衡技术制备样品，非平衡制备技术合成的ZrNiSn样品的晶格热导率要低的多，可见非平衡制备技术产生的特殊纳、微结构能有效散射声子，使声子平均自由程(300 K)显著减小(图 6b)。CF+QP样品相比于SHS+QP样品具有更低的晶格热导率及声子平均自由程，这表明相比于单纯的反应原料自蔓延高温合成技术，化学炉非平衡制备技术能得到更加丰富的纳、微结构，具有潜在的开发价值。

3　结论

利用化学炉结合快速加压非平衡制备技术合成了ZrNiSn块体热电材料，整个工艺过程简单、快速、绿色、节能，适合规模化生产。所得材料内部存在大量纳米晶核和高浓度位错群及应力起伏区，极大地增强了声子散射，显著减小了声子平均自由程，进而明显降低了材料晶格热导率，ZrNiSn块体材料获得了优异的热电性能。

参考文献:

[1] GOLDSMID H J. Introduction to Thermoelectricity[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2010.

[2] HE J, TRITT T M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward[J]. Science, 2017, 357(6358): 9997–10005.

[3] SNYDER G J, TOBERER E S. Complex thermoelectric materials[J]. Nat Mater, 2008, 7(2): 105–114.

[4] GOLDSMID H J, DOUGLAS R W. The use of semiconductors in thermoelectric refrigeration[J]. Br J Appl Phys, 1954, 5(11): 386.

[5] GREIG D. Thermoelectricity and thermal conductivity in the lead sulfide group of semiconductors[J]. Phys Rev, 1960, 120(2): 358–365.

[6] DE WINTER F, STAPFER G, MEDINA E. The design of a nuclear power supply with a 50 year life expectancy: the JPL Voyager's SiGe MHW RTG[C] // 34th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 2000: 5–12.

[7] TANG X F, XIE W J, LI H, et al. Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi_2Te_3 with layered nanostructure[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(1): 012102–012104.

[8] XIE W J, TANG X F, YAN Y G, et al. Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun BiSbTe alloys[J]. Appl Phys Lett, 2009, 94(10): 102111–102113.

[9] POUDEL B, HAO Q, MA Y, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys[J]. Science, 2008, 320(5876): 634–638.

[10] JOSEPH P H, VLADIMIR J, ERIC S T, et al. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states[J]. Science, 2008, 321(5888): 554–557.

[11] PEI Y, SHI X, LALONDE A, et al. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics[J]. Nature, 2011, 473(7345): 66–70.

[12] LEE H, VASHAEE D, WANG D Z, et al. Effects of nanoscale porosity on thermoelectric properties of SiGe[J]. J Appl Phys, 2010, 107(9): 094308–094314.

[13] LEE E K, YIN L, LEE Y, et al. Large thermoelectric figure-of-merits from SiGe nanowires by simultaneously measuring electrical and thermal transport properties[J]. Nano Lett, 2012, 12(6): 2918–2923.

[14] 张宗委, 王心宇, 刘一杰, 等. 热电能源材料研究进展[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(2): 288–305.
ZHANG Zongwei, WANG Xxinyu, LIU Yijie, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(2): 288–305.

[15] SALES B C, MANDRUS D, WILLIAMS R K. Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials[J]. Science, 1996, 272(5266): 1325–1328.

[16] XUN S, JIONG Y, SALVADOR J R, et al. Multiple-filled skutterudites: high thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(20): 7837–7846.

[17] FU C G, BAI S Q, LIU Y T, et al. Realizing high figure of merit in heavy-band p-type half-heusler thermoelectric materials[J]. Nat Commun, 2015, 6(1): 8144–8150.

[18] YANG J, LI H, WU T, et al. Evaluation of half–heusler compounds as thermoelectric materials based on the calculated electrical transport properties[J]. Adv Funct Mater, 2008, 18(19): 2880–2888.

[19] CHEN S, REN Z. Recent progress of half-Heusler for moderate temperature thermoelectric applications[J]. Mater Today, 2013, 16(10): 387–395.

[20] NOLAS G S, COHN J, SLACK G A, et al. Semiconducting Ge clathrates: Promising candidates for thermoelectric applications[J]. Appl Phys Lett, 1998, 73(2): 178–180.

[21] TAKABATAKE T, SUEKUNI K, NAKAYAMA T, et al. Phonon-glass electron-crystal thermoelectric clathrates: experiments and theory[J]. Rev Mod Phys, 2014, 86(2): 669–716.

[22] ZHAO L D, BERARDAN D, PEI Y L, et al. $Bi_{1-x}Sr_xCuSeO$ oxyselenides as promising thermoelectric materials[J]. Appl Phys Lett, 2010, 97(9): 092118–092120.

[23] ZHAO L D, HE J Q, BERARDAN D, et al. BiCuSeO oxyselenides: new promising thermoelectric materials[J]. Energ Environ Sci, 2014, 7(9): 2900–2924.

[24] ZHAO L D, LO S H, ZHANG Y S, et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals[J]. Nature, 2014, 508(7496): 373–377.

[25] ZHAO L D, TAN G, HAO S, et al. Ultrahigh power factor and thermoelectric performance in hole-doped single-crystal SnSe[J]. Science, 2016, 351(6269): 141–144.

[26] SNYDER G J, CHRISTENSEN M, NISHIBORI E, et al. Disordered zinc in Zn_4Sb_3 with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties[J]. Nat Mater, 2004, 3(7): 458–463.

[27] RHYEE J, AHN K, LEE K H, et al. Enhancement of the thermoelectric figure of merit in a wide temperature range in $In_4Se_{3-x}Cl_{0.03}$ bulk crystals[J]. Adv Mater, 2011, 23(19): 2191–2194.

[28] RHYEE J S, LEE K H, LEE S M, et al. Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in $In_4Se_{3-\delta}$ crystals[J]. Nature, 2009, 459(7249): 965–968.

[29] XIAO X X, XIE W J, TANG X F, et al. Phase transition and high temperature thermoelectric properties of copper selenide $Cu_{(2-x)}Se$ ($0 \leqslant x \leqslant 0.25$)[J]. Chin Phys B, 2011, 20(8): 340–347.

[30] LIU H L, SHI X, XU F, et al. Copper ion liquid-like thermoelectrics[J].

Nat Mater, 2012, 11(5): 422–425.

[31] SU X L, FU F, YAN Y G, et al. Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing[J]. Nat Commun, 2014, 5(4908): 5908–5914.

[32] NUNNA R, QIU P F, YIN M J, et al. Ultrahigh thermoelectric performance in Cu_2Se-based hybrid materials with highly dispersed molecular CNTs[J]. Energ Environ Sci, 2017, 10(9): 1928–1935.

[33] OLVERA A A, MOROZ N A, SAHOO P, et al. Partial indium solubility induces chemical stability and colossal thermoelectric figure of merit in Cu_2Se[J]. Energ Environ Sci, 2017, 10(7): 1668–1676.

[34] 谢涵卉. (Hf,Zr)NiSn 基 half-heusler 高效热电合金的结构及输运机制[D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
XIE Hanhui. Structure and transport features of (Hf, Zr)NiSn based half-heusler thermoelectric materials (in Chinese, dissertation). Hang Zhou: Zhejiang University, 2015.

[35] XIE H H, WANG H, FU C G, et al. The intrinsic disorder related alloy scattering in ZrNiSn half-Heusler thermoelectric materials[J]. Sci Rep-UK, 2014, 4(1): 6888–6893.

[36] ALIEV F G, BRANDT N B, KOZYR'KOV V V, et al. Metal-insulator transition of RNiSn (R=Zr, Hf, Ti) intermetallic vacancy systems[J]. J Exp Theor Phys, 1987, 45(11): 535–537.

[37] LARSON P, MAHANTI S D, KANATZIDIS M G. Structural stability of Ni-containing half-Heusler compounds[J]. Phys Rev B, 2000, 62(19): 12754–12762.

[38] SHEN Q, CHEN L, GOTO T, et al. Effects of partial substitution of Ni by Pd on the thermoelectric properties of ZrNiSn-based half-Heusler compounds[J]. Appl Phys Lett, 2001, 79(25): 4165–4167.

[39] YU C, ZHU T, SHI R, et al. High-performance half-Heusler thermoelectric materials $Hf_{1-x}Zr_xNiSn_{1-y}Sb_y$ prepared by levitation melting and spark plasma sintering[J]. Acta Mater, 2009, 57(9): 2757–2764.

[40] CHEN S, LUKAS K C, LIU W, et al. Effect of Hf concentration on thermoelectric properties of nanostructured n-type half-heusler materials $Hf_xZr_{(1-x)}NiSn_{0.99}Sb_{0.01}$[J]. Adv Energy Mater, 2014, 3(9): 1210–1214.

[41] 唐新峰, 杨东旺, 瑞泽·万, 等. 一种超快速低成本制备高性能 Half-Heusler 块体热电材料的方法[P]. CN Patent, 103934459A. 2014–07–23.
TANG Xinfeng, YANG Dongwang, RIZ WAN, et al. An ultra-fast and low-cost preparation method for synthesis of high performance half-heusler bulk thermoelectric materials[P]. CN Patent (in Chinese), 103934459A. 2014–07–23.

[42] 殷声. 燃烧合成[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
YIN Sheng. Combustion Synthesis[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press (in Chinese), 2004.

[43] HU T Z, YANG D W, SU X L, et al. Interpreting the combustion process for high-performance ZrNiSn thermoelectric materials[J]. Acs Appl Mater Inter, 2018, 10(1): 864–872.

[44] 徐崇君. 快速升温对材料烧结和合成的影响研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2015.
XU Congjun. The effects of quick heating on material sintering densification and synthesis (in Chinese, dissertation). Wuhan: Wuhan University of Technology, 2015.

[45] HU T Z, CAO W Q, YANG D W, et al. Ultra-fast fabrication of bulk ZrNiSn thermoelectric material through self-propagating high-temperature synthesis combined with *in-situ* quick pressing[J]. Scripta Mater, 2019, 165: 140–144.