

文章编号: 1004 - 0609(2005) 10 - 1526 - 06

SPS 法制备 p 型四元 Al-Bi-Sb-Te 合金的 微结构与热电性能^①

崔教林, 杨 炜, 赵伟敏, 徐雪波
(宁波工程学院 机械工程学院, 宁波 315016)

摘 要: 采用 SPS 法制备了 p 型四元 Al-Bi-Sb-Te 合金, 研究其微结构和热电性能。结果表明: Al 含量直接影响材料的电、热学输运性能。当材料中 Al 替代 Sb 元素后, 四元合金 $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.05 \sim 0.2$) 的电导率明显增大; 在室温附近, $x = 0.1$ 的合金其电导率可达 $3.3 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 大约是三元 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金的 2 倍; 四元合金系的最小 Seebeck 系数 α 为 $115 \mu\text{V}/\text{K}$, 说明材料属 p 型半导体; 当温度为 411 K 时, 合金 $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.1$) 的 ZT 值出现最大值, 其值为 0.58, 是同温度下典型三元 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金的 1.6 倍。

关键词: 四元 Al-Bi-Sb-Te 合金; 放电等离子烧结系统; 微结构; 热电性能

中图分类号: TN 304

文献标识码: A

Microstructures and thermoelectric properties of p-type quaternary Al-Bi-Sb-Te alloys prepared by spark plasma sintering

CUI Jiao-lin, YANG Wei, ZHAO Wei-min, XU Xue-bo
(School of Mechanical Engineering,
Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China)

Abstract: The microstructures and thermoelectric properties of p-type quaternary Al-Bi-Sb-Te alloys fabricated by spark plasma sintering technique were investigated. The results reveal that the crystal constants are directly related to Al content that is critical to determine the electrical and thermal conductivities. The electrical conductivity (σ) of $3.3 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ for $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ alloy ($x = 0.1$) was obtained near room temperature, which is twice as large as that of ternary $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alloy. The minimum Seebeck coefficient (α) of all the quaternary Al-Bi-Sb-Te alloys is $115 \mu\text{V}/\text{K}$, indicating p-type conducting behavior. The dimensionless figure of merit (ZT) of 0.58 is achieved at 411 K, being about 1.6 times as large as that of typical ternary $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ alloy at the same temperature.

Key words: quaternary Al-Bi-Sb-Te alloys; spark plasma sintering (SPS); microstructures; thermoelectric properties

Bi_2Te_3 基合金是目前所发现的最有前途的一类室温用热电材料, 其最大无量纲热电优值大约为 1。但这类材料的热电转换效率仍然较低, 不能满足实际应用要求。因此, 对 Bi_2Te_3 基合金的研究仍在不断继续^[1-4]。Kurosaki 等^[5, 6] 采用热压法制备

了多晶 Tl_9BiTe_6 和 TlSbTe_2 材料, 在 590 K 和 715 K 时分别得到最大的热电优值分别为 0.86 和 0.87。Kim 等^[7] 使用切变挤压法制得了良好取向的 p 型 $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ 块材, 得到的最大功率因子为 $4.33 \times 10^{-3} \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K}^2)$ 。由于 Bi_2Te_3 基合金是各向异性

① 基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y404321); 宁波市博士点基金资助项目(2003A62008)

收稿日期: 2005-07-11; 修订日期: 2005-08-31

作者简介: 崔教林(1962-), 男, 教授, 博士

通讯作者: 崔教林, 教授; 电话: 0574-87081238; 传真: 0574-87081258; E-mail: cuijl@nbip.net

材料, 可视为六面体层状结构, 同一层面具有相同的原子种类。这种层状结构合金的原子层是沿 c 轴方向按次序 $\text{Te}^{(1)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(2)}-\text{Bi}-\text{Te}^{(1)}$ 排列而成, $\text{Te}^{(1)}-\text{Te}^{(1)}$ 之间以范德华键结合, 强度较弱, 容易插入外来原子, 从而引起晶格常数的变化, 进而影响材料的热电输运性能。合金的电学性能强烈地依赖于内部的载流子浓度, 因此设计和优化材料成分使其具有最佳的自由载流子浓度极为重要。据报道, 四元或五元化合物热电材料具有许多特点。Tritt^[8] 认为四元或五元热电化合物具有玻璃似的热导率, Kanatzidis 等^[9, 10] 发现了 K-Bi-Sb-Se 和 Ag-Pb-Sb-Te 四元合金结构中 Sb 原子的不均匀分布及金属原子在晶格中的等电子替换现象, 原子的这些行为能够产生局部晶格畸变, 对热电材料的性能至关重要。

本文作者采用放电等离子火花烧结 (SPS) 法制备多元 $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ ($x = 0 \sim 0.4$) 块体材料, 并与目前认为最有前途的三元合金 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 进行性能比较, 分析四元合金的微结构与热电输运性能。

1 实验

材料成分根据化学式 $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4$) 配比, 元素纯度均为 99.999% 以上。将混合物装载在真空石英管内, 在 1323 K 温度下熔炼 10 h。在熔炼期间, 每隔 1 h 振荡石英管。熔炼后直接进行淬火、粉碎, 在球磨机里球磨 4 h, 球磨机转速控制在 350 r/min。然后将真空烘干的粉料在石墨模具内采用 SPS 法烧结成形。烧结时压力控制在 40 MPa, 烧结温度为 350 °C。样品最后尺寸为 3 mm × 15 mm × 2.5 mm。

材料的电学性能 (包括 Seebeck 系数和电导率) 采用 ZEM-2 热电性能综合测试仪测试, 测试在氦气环境中进行。材料的热扩散系数 (κ) 由 Netzsch LFA 427 激光热导仪测量。材料的微观结构采用 XD-98 型 X 射线衍射仪分析, 衍射分析仪 Cu K α 的波长 (λ) 为 0.154 06 nm, 扫描速率为 4 (°)/min, 扫描范围为 0° ~ 100°。化学成分由 EMPA-8705QH2 电子探针分析。

2 结果与讨论

2.1 微观结构

SPS 烧结材料的断口形貌见图 1(a), 1(b)。由图可见, 材料呈多晶结构, 取向性不甚明显。分别与同成分的无压烧结材料相比 (图 1(c), 1(d)), SPS 烧结材料的微观形貌呈块体状, 而无压烧结材料组织较疏松。采用排水法测量, 得出 SPS 法制备的材料密度为 $(6.65 \pm 0.15) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 而采用无压烧结法制备的材料密度只有 $(6.15 \pm 0.15) \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ 。

根据 X 射线衍射谱可知 (图 2), 四元合金 $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.05 \sim 0.4$) 和三元合金 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 具有相同的峰位。由于 Bi_2Te_3 和 Sb_2Te_3 在整个成分范围内能完全固溶, 且属两元合金 $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{2-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ 具有和 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 相同的晶格结构^[11]。因此可以推知, 该四元合金也具有 $\bar{R}3m$ 晶格结构。从图 2 中还可看出, 不同 Al 含量合金的主要晶面 ((006), (015), (1010), (110), (0015), (205)) 几乎具有相同的峰高, 另外这些烧结材料不具明显的取向性, 这一点与微观形貌观察结果相吻合。

三元合金 Bi-Sb-Te 的 Bi-Te⁽¹⁾、Bi-Te⁽²⁾ 原子键长不相等, 分别为 3.06 nm 和 3.16 nm, Sb-Te⁽¹⁾、Sb-Te⁽²⁾ 键长分别为 3.04 nm 和 3.24 nm^[12]。四元合金 $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.05 \sim 0.4$) 的晶格常数列于表 1。晶格常数 a 随 Al 含量增大而增大, c 随 Al 含量的增大逐渐减小 (合金 $\text{Al}_{0.4}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.1}\text{Te}_3$ 除外)。从 X 射线衍射分析中并没有检测出第二相的存在。晶格常数 a 增大而 c 减小, 可能是 Al 作为“置换原子”占据了 Bi 或 Sb 原子的位置, 也可能是在样品制备期间 Al 被氧化形成了 Al_2O_3 , 从而导致了晶格常数的变化。但由于形成的 Al_2O_3 含量太少, X 射线衍射分析并没有检测出 Al_2O_3 的存在。另一种原因可能是 Al 原子间隙插入到垂直于晶轴的 (001) 晶面上, 或者部分 Al 原子插入到 Te⁽¹⁾-Te⁽¹⁾ 之间的范德华间隙中, 引起晶格常数 c 增大。这些原子的间隙与插层不仅使原子与原子、层与层之间的键应变发生变化^[13], 而且同一层面上原子之间的键结合强度也相应增大, 这可改变电荷传输机制。如果发生了 Al 原子的间隙作用, 则合金内部微结构的局部长程有序度遭到破坏, 从而对材料的晶格热导率产生影响。但这些均还值得进一步探索研究。表 2 所列为通过电子探针 (EMPA) 分析得出的成分。由表可知, 平均 Al 含量随 Al 的摩尔分数增大而增大; 而 Sb 的含量却迅速随 Al 的摩尔分数增大而减小, 这与实际情况基本吻合。

2.2 热电性能



图 1 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 和 $\text{Al}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ 合金的断口形貌

Fig. 1 Fracture morphologies of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (a), (c) and $\text{Al}_{0.05}\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.45}\text{Te}_3$ (b), (d) alloys (a), (b) —Prepared by SPS; (c), (d) —Prepared by pressureless sintering

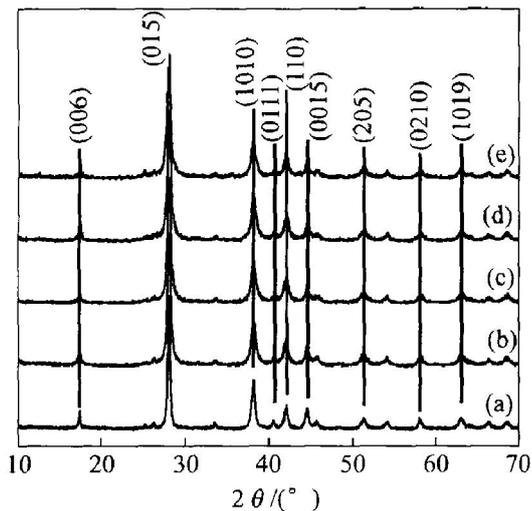


图 2 $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ 合金的 X 射线衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of quaternary $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ alloys

(a) $x = 0.4$; (b) $x = 0.2$; (c) $x = 0.1$;
(d) $x = 0.05$; (e) $x = 0$

材料的 Seebeck 系数(α)随温度的变化规律见图 3。由图可知,所有试样的 α 值均为正值,说明材料属 p 型半导体,合金 $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ ($x = 0.05 \sim 0.4$) 的 α 值均由室温单调随温度下降。三元合金 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 的下降速率较快,从室温附近的 273

表 1 由 X 射线衍射分析得出的 $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ 合金的晶格常数

Table 1 Lattice parameters of $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ alloy analyzed by XRD

x	a/nm	c/nm
0	0.429 7	3.051 7
0.05	0.429 7	3.052 7
0.10	0.429 6	3.052 0
0.20	0.429 8	3.050 6
0.40	0.430 1	3.052 9

表 2 由 EMPA 分析得出的 $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ 合金的化学成分

Table 2 Chemical composition of quaternary $\text{Al}_x\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5-x}\text{Te}_3$ alloys analyzed by EMPA (mole fraction, %)

x	Al	Sb	Te	Bi
0	0	31.23	59.63	9.135
0.05	0	29.82	60.66	9.516
0.10	1.524	28.81	60.09	9.574
0.20	1.526	27.46	61.50	9.511
0.40	4.389	23.24	62.35	10.020

μV/K 迅速下降到 558 K 时的 101 μV/K。四元合金 Al_xBi_{0.5}Sb_{1.5-x}Te₃ 的 α 值先缓慢下降, 在室温附近大约为 220~245 μV/K, 然后随温度迅速下降, 其最小值为 115 μV/K。

材料的 Seeback 系数(α)与载流子浓度的关系可表示为 $\alpha = \gamma \cdot \ln n$ (其中 γ 为散射因子, n 为载流子浓度), α 值可因载流子散射和晶界散射等而增大, 但也可因载流子浓度 n 的增大而下降。在室温附近四元合金的 α 值较三元合金 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 低的主要原因是 Al 替代 Sb 元素后增大了材料的载流子浓度 n ; 当温度升高以后, Al 原子置换所产生的晶格畸变导致载流子散射增大, 所以四元合金的 α 值在 400 K 以上较三元合金 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 略有提高。另外从图 3 的 Seeback 系数与温度的关系可以看出, 含 Al 材料的 α 峰值存在向右移动的迹象, 说明材料中经 Al 置换 Sb 原子后禁带宽度发生了变化。

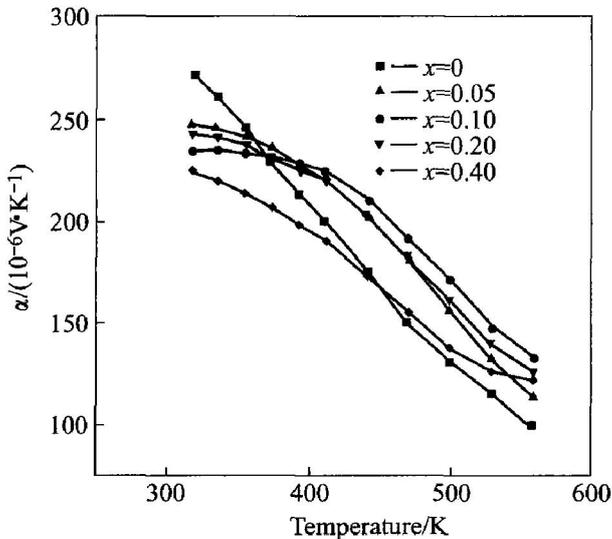


图 3 Al_xBi_{0.5}Sb_{1.5-x}Te₃ ($x = 0.05 \sim 0.40$) 合金的 Seebeck 系数与温度的关系

Fig. 3 Temperature dependence on Seebeck coefficients of Al_xBi_{0.5}Sb_{1.5-x}Te₃ ($x = 0.05 \sim 0.40$) alloy

电导率(σ)与温度的关系见图 4。对于四元合金 Al_xBi_{0.5}Sb_{1.5-x}Te₃ ($x = 0.05 \sim 0.2$), 温度升高电导率下降; 当温度升高到某一值时, 电导率出现回升。在室温附近, $x = 0.1$ 的合金 σ 值为 $3.3 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 大约是三元 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 合金的 2 倍。在高温区, 四元与三元合金的电导率开始接近, 在 558 K 温度下, 两者的电导率几乎相等。测试表明, 电导率与合金中的 Al 含量存在直接关系, x 为 0.1 的合金电导率最高(图 4)。

半导体材料的电导率由载流子浓度 n 和迁移率

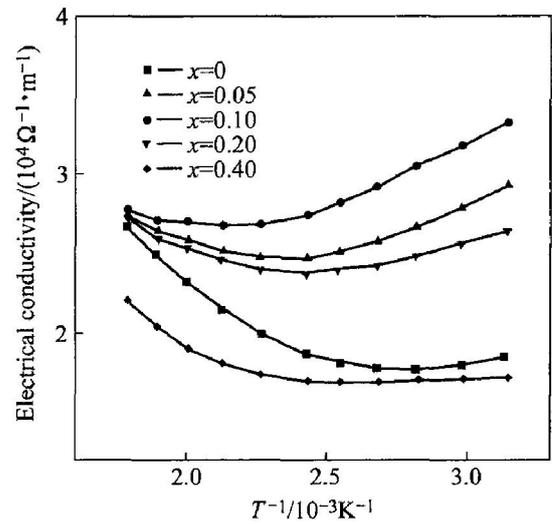


图 4 Al_xBi_{0.5}Sb_{1.5-x}Te₃ ($x = 0.05 \sim 0.40$) 合金电导率与温度的关系

Fig. 4 Temperature dependence on electrical conductivities of Al_xBi_{0.5}Sb_{1.5-x}Te₃ ($x = 0.05 \sim 0.40$) alloys

μ 共同决定, $\sigma = ne\mu$, 其中 e 为电子电荷。在 BrSbTe 三元合金系中, Bi₂Te 和 Sb₂Te 键极性较弱易产生反结构缺陷 Bi_{Te} 和 Sb_{Te}^[11], 这些缺陷浓度与自由载流子的浓度有关。当合金中发生元素替换后, 材料中自由载流子浓度又与替代元素的含量直接相关。在本研究中, 当 Al 替代 Sb 元素的 Al 摩尔分数 x 达到 0.1 时, 合金中自由载流子浓度可能处于最大值, 所以电导率最大。但另一方面, 当 Al 的摩尔分数 x 超过 0.1 后, 尤其是当摩尔分数 $x = 0.4$ 时, 晶格常数 c 突然从 $x = 0.2$ 时的 3.0506 nm 增大到 3.0529 nm, 说明 Al 的置换作用增大, 从而造成严重的晶格畸变, 这可导致电荷输运能力下降, 所以电导率随摩尔分数下降。

合金的热导率(κ)由晶格热导率(κ_L)和载流子热导率(κ_{carrier})共同组成, 即

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_{\text{carrier}}$$

式中 κ_{carrier} 根据 Wiedemann-Franz 定律由实测的电导率计算; L 为 Lorenz 常数, 在高度简并的半导体中, $L = \pi^{2/3} (k_B/e)^2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2$ ^[14]。材料热导率 κ 、 κ_L 值与温度的关系见图 5(a), 5(b)。四元合金 Al_xBi_{0.5}Sb_{1.5-x}Te₃ ($x = 0.05 \sim 0.1$) 的 κ 值随温度升高而下降; 在 470 K 温度以上, κ 值的温度依赖性与三元合金 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ 的不同; 热导率 κ 值与合金中的 Al 含量也有较大关系。当摩尔分数 x 为 0.1 时, 在整个温区热导率 κ 值处于最大值, 但在高温区 κ 值与合金的组成关系不大。

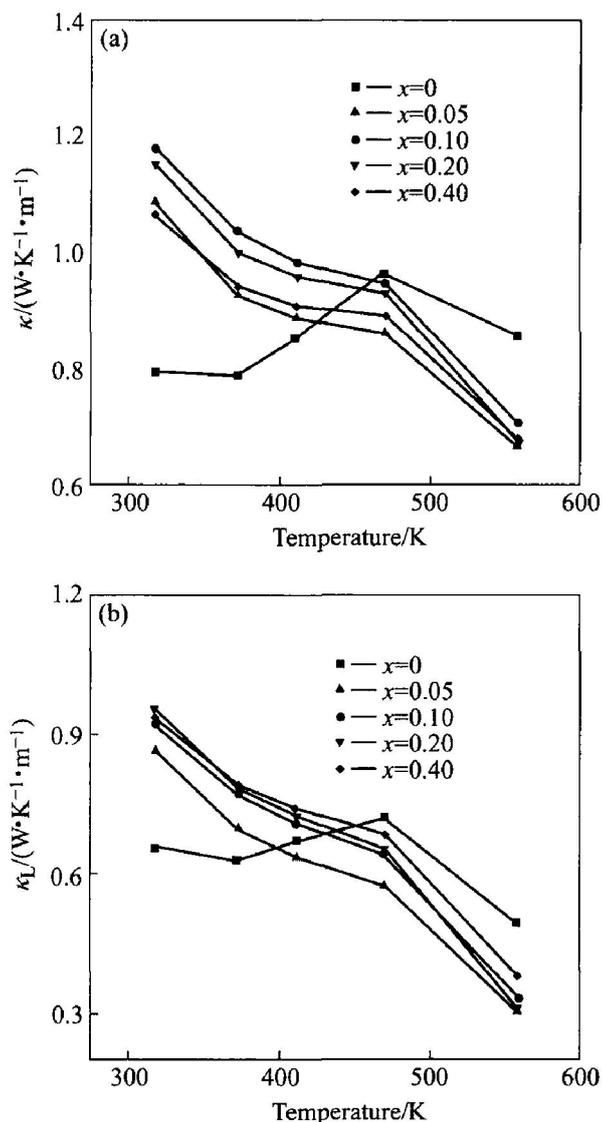


图 5 $Al_x Bi_{0.5} Sb_{1.5-x} Te_3$ ($x = 0.05 \sim 0.40$) 合金热导率和温度的关系

Fig. 5 Temperature dependence on thermal conductivities of quaternary $Al_x Bi_{0.5} Sb_{1.5-x} Te_3$ ($x = 0.05 \sim 0.40$) alloys
(a) $\kappa - T$ curves; (b) $\kappa_L - T$ curves

晶格热导率 κ_L 值对温度也较敏感，随温度升高而下降。晶格热导率的温度依赖关系与总热导率趋势一致，在高温 558 K 时， κ_L 值大约为 0.31~0.49 W/(K·m)。从数值上，晶格热导率 κ_L 值主要影响着材料的总热导率 κ 值(图 5 (a), 5(b))。

晶格热导率 κ_L 值的大小可以归诸于不同的声子散射效应。Al 元素与 Bi-Sb-Te 三元合金中 3 个元素的原子半径不同，间隙原子的固溶度有限。在 $GeBi_4Te_7$ 体系中 Cu 原子的固溶度约为 $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ [13]。当 Al 原子替代 Sb 原子后，占据在 V_{Sb} 空位。由于 Al 原子半径较小，原来晶格畸变所带来的弹性张应力可因较小的 Al 原子填充后所带来的

压缩应力而得以补偿，声子对缺陷处的散射减弱，从而使晶格热导率 κ_L 值得以恢复[13]。因此四元 $Al_x Bi_{0.5} Sb_{1.5-x} Te_3$ ($x = 0.05 \sim 0.1$) 合金系的晶格热导率 κ_L 仍然对总热导率 κ 起主要作用。

随着 Al 在合金中含量的增大，浓度增大的载流子会对声子产生较大的散射作用。而 Al 置换 Sb 原子所产生的晶格畸变也会造成长程有序周期性结构的局部无序态。随温度升高，这些缺陷对高频短波声子均可产生强烈地散射作用；另外，Bi-Sb-Te 三元合金系中固有的反结构缺陷在高温时也会对短波声子产生散射，因此在高温时晶格热导率(κ_L) 较低。

图 6 所示为半导体材料的无量纲优值 ZT 与温度的关系。三元合金 $Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_3$ 的热电优值随温度升高而下降，最大优值($ZT = 0.54$) 出现在室温附近；而在 300 K 时采用热挤压法制得的材料最大优值为 0.88[15]。四元合金 $Al_x Bi_{0.5} Sb_{1.5-x} Te_3$ ($x = 0.1$) 的最大 ZT 值出现在 411 K，其值为 0.58，是同温度下典型三元 $Bi_{0.5} Sb_{1.5} Te_3$ 合金的 1.6 倍，但在室温附近两者无明显区别。对于四元合金 $Al_x Bi_{0.5} Sb_{1.5-x} Te_3$ ($x = 0.05 \sim 0.40$)，出现最大 ZT 值的温度均向右移动。原来在室温附近显示最优性能的 Bi_2Te_3 基合金，通过多组元成分设计后其最佳性能逐渐向高温方向移动。

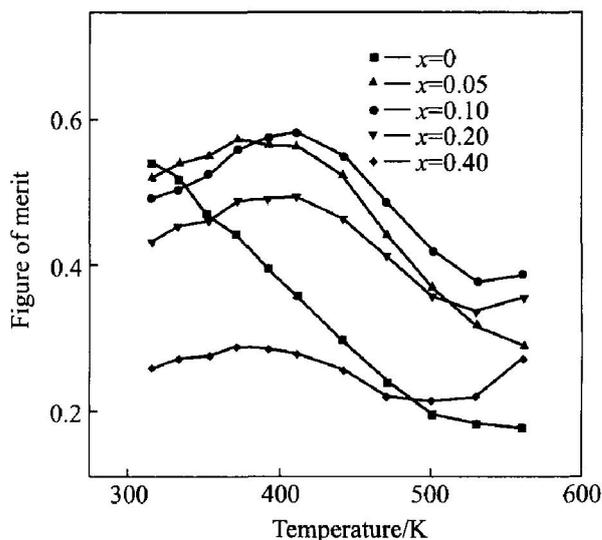


图 6 $Al_x Bi_{0.5} Sb_{1.5-x} Te_3$ ($x = 0.05 \sim 0.40$) 合金的无量纲优值与温度的关系

Fig. 6 Temperature dependence on dimensionless figure of merit ZT of $Al_x Bi_{0.5} Sb_{1.5-x} Te_3$ ($x = 0.05 \sim 0.40$) alloys

3 结论

1) 合金 $Al_x Bi_{0.5} Sb_{1.5-x} Te_3$ 的晶格常数和电导

率与 Al 在合金中的含量有直接关系。当合金中 Al 的摩尔分数为 0.1 时, 电导率出现最大值, 室温附近其值为 $3.3 \times 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 大约是三元 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金的 2 倍。

2) 晶格热导率 κ_L 对总热导率 κ 影响较大, 但随温度升高, 这种影响在削弱。

3) 当 Al 的摩尔分数为 0.1 时, 四元合金的热电优值在 411 K 时出现最大值, 其值为 0.58, 是同温度下典型三元 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 合金的 1.6 倍。

REFERENCES

- [1] Keawprak N, Sun Z M, Hashimoto H, et al. Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of pulse discharge sintered $(\text{Bi}_{0.24}\text{Sb}_{0.76})_2\text{Te}_3$ alloy [J]. *J Alloys Compd*, 2005, 397(1-2): 236-244.
- [2] Jiang J, Chen L D, Yao Q, et al. Effect of TeI_4 content on the thermoelectric properties of n-type BiTeSe crystals prepared by zone melting [J]. *Mater Chem Phys*, 2005, 92(1): 39-42.
- [3] Cho K W, Kim I H. Thermoelectric properties of the flash-evaporated n-type $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ thin films [J]. *Mater Lett*, 2005, 59(8-9): 966-970.
- [4] Jiang J, Chen L D, Bai S Q, et al. Fabrication and thermoelectric performance of textured n-type $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ by spark plasma sintering [J]. *Mater Sci Eng B*, 2005, 117(3): 334-338.
- [5] Yamanaka S, Kosuga A, Kurosaki K. Thermoelectric materials of Tl_9BiTe_6 [J]. *J Alloys Compd*, 2004, 352: 275-278.
- [6] Kurosaki K, Uneda H, Muta H, et al. Thermoelectric properties of thallium antimony telluride [J]. *J Alloys Compd*, 2004, 376: 43-48.
- [7] Kim S S, Yamamoto S, Aizawa T. Thermoelectric properties of anisotropy-controlled p-type BiTeSb system via bulk mechanical alloying and shear extrusion [J]. *J Alloys Compd*, 2004, 375(1, 2): 107-113.
- [8] Tritt M T. Thermoelectric materials: Holey and unholly semiconductors [J]. *Science*, 1999, 283: 804-805.
- [9] Kyratsi T, Chung D Y, Kanatzidis M G. Bi/Sb distribution and its consequences in solid solution members of the thermoelectric materials $\text{K}_2\text{Bi}_{8-x}\text{Sb}_x\text{Se}_{13}$ [J]. *J Alloys Compd*, 2002, 388: 36-42.
- [10] Hsu K F, Loo S, Kanatzidis M G, et al. Cubic $\text{Ag-Pb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ bulk thermoelectric materials with high figure of merit [J]. *Science*, 2004, 303: 818-821.
- [11] Kim I H. Electric transport properties of the flash-evaporated p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric thin films [J]. *Mater Lett*, 2000, 44: 75-79.
- [12] Horak J, Cermak K, Koudelka L. Energy formation of antisite defects in doped Sb_2Te_3 and Bi_2Te_3 crystals [J]. *J Phys Chem Solids*, 1986, 47: 805.
- [13] Shelimova L E, Karpinskii O G, Konstantinov P P, et al. Thermoelectric properties of the layered compound GeBi_4Te_7 doped with copper [J]. *Inorg Mater*, 2002, 38: 790-794.
- [14] 高敏, 张景韶, Rowe D M. 温差电转换及其应用 [M]. 北京: 兵器工业出版社, 1996. 52.
GAO Min, ZHANG Jing-shao, Rowe D M. *The Conversion and Its Application of Thermoelectrics* [M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 1996. 52.
- [15] Seo J, Park K, Lee D, et al. Microstructure and thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ compounds fabricated by hot pressing and hot extrusion [J]. *Scripta Mater*, 1998, 38: 477-484.

(编辑 陈爱华)