

# 高压合成纳米晶 $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ 的低温热电性能\*

宋春梅<sup>1,2</sup> 刘华军<sup>2,3</sup> 黄荣进<sup>2,3</sup> 蔡方硕<sup>2,3</sup> 李来风<sup>2</sup>

1. 遵义师范学院物理系 遵义 563002
2. 中国科学院理化技术研究所 北京 100080
3. 中国科学院研究生院 北京 100039

**摘要** 通过机械合金化法获得  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  纳米晶粉末材料, 在常温下冷压成型并分别在不同温度下进行高压处理, 制备出块状样品. X-ray 衍射实验证实已形成了  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  单相合金. 测量了样品在 80~300 K 温区的 Seebeck 系数和电导率, 计算出材料的功率因子与温度的关系. 在 523 K 6 GPa 下压制 30 min 的样品, 其 Seebeck 系数在 150 K 达到  $-173 \mu\text{V}/\text{K}$ , 比同温度下单晶材料样品的 Seebeck 高大约 60%, 功率因子在 200 K 达到  $3.27 \times 10^{-3} \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ , 表明高压处理可以有效改善材料热电性能. 高分辨电镜分析发现材料中存在均匀分布的小于 5 nm 的“纳米点”, “纳米点”的存在导致材料 Seebeck 系数在低温显著提高.

**关键词** 无机非金属材料, 热电材料, 高压, Seebeck 系数, 功率因子

**分类号** O513, O482

**文章编号** 1005-3093(2007)02-0126-05

## The low temperature thermoelectric properties of $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$ fabricated by high pressure

SONG Chunmei<sup>1,2</sup> LIU HuaJun<sup>2,3</sup> HUANG Rongjin<sup>2,3</sup> CAI Fangshuo<sup>2,3</sup> LI Laifeng<sup>2\*\*</sup>

1. Department of Physics, Zunyi Normal College, Zunyi 563002

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS, Beijing 100080

3. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50666001, 50676101 and Science & Technology Department of Guizhou Province No.20052088.

Manuscript received July 19, 2006; in revised form December 5, 2006.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)82543699, E-mail:lfi@cl.cryo.ac.cn

**ABSTRACT** Nano crystallite  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  powders were prepared by mechanical alloying method. The powders were pressed into pellets and then pressed to form bulk samples under high pressure of 6 GPa at different pressing temperatures. The X-ray diffraction analysis indicated that single phase was formed. Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured at the temperature range of 80~300 K. The Seebeck coefficient has a maximum value of  $-173 \mu\text{V}/\text{K}$  at about 150 K which is 60% higher than that of conventional single crystal materials. The power factor is calculated at the temperature range of 80~300 K, and the maximum value is of  $3.27 \times 10^{-3} \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$  at 200 K. It is indicated that high pressing treatment can effectively improve the thermoelectric properties. High-resolution transmission electron microscopy analysis showed that there were lots of homogeneously distributed nano-dots with the size less than 5 nm, and this shall be the reason to improve the Seebeck coefficient at cryogenic temperature.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, thermoelectric material, high pressure, Seebeck coefficient, power factor

热电制冷不需要运动部件, 具有无污染、可靠性

高和寿命长等优点, 是传统机械制冷和辐射制冷的最佳替代技术, 也是航空航天、超导领域和信息领域所渴望的技术<sup>[1,2]</sup>. 但是, 在较低温度 (200 K 以下) 下, 热电转换材料的性能 (主要是决定材料热电转换效率的热导率、Seebeck 系数和电导率) 与实际应用的要求还有相当的距离. 因此, 探索低温 (200 K 以下) 下具

\* 国家自然科学基金 50666001、50676101 和贵州省科技基金 20052088 资助项目.

2006 年 7 月 19 日收到初稿; 2006 年 12 月 5 日收到修改稿.

本文联系人: 李来风, 研究员

有高热电转换效率的材料一直是人们研究的热点。

通常用优值系数  $Z$  (figure of merit) 描述材料热电转换效率,  $Z$  与材料的 Seebeck 系数 ( $\alpha$ ) 的平方和电导率 ( $\sigma$ ) 成正比, 与材料的热导率 ( $K$ ) 成反比,  $\alpha^2\sigma$  称作功率因子. 优值系数与温度的乘积 ( $ZT$ ) 越大, 材料热电转换效率越高. 因此, 提高材料热电效率的关键是提高功率因子和降低热导率.

自 50 年代发现  $ZT$  值接近 1 的 Bi-Te 系和 Bi-Se 系合金以来, Bi 系材料热电制冷的效率没有重大进展 [3]. 直到 1996 年, 美国橡树岭国家实验室 B.C.Sales [4] 等发现  $\text{RM}_4\text{X}_{12}$  (R: La, Ce, Nd 等, M: Fe, Ru 等和 X: As, Sb 等) 型化合物的  $ZT$  值可达 1.4. 这一重大进展为热电制冷及新材料的研制注入活力. 近年来, 美国、日本和澳大利亚等国家在热电制冷材料领域研究非常活跃, 高性能材料不断出现 [4~8]. 这些进展主要是通过引进新的结构降低材料热导率从而提高  $ZT$  值 [6]. Venkatasubramanian [9] 等将 Bi-Te 基合金制备成超晶格薄膜, 其  $ZT$  值达 2.4, 成为目前世界最高水平. 其基本思路是用超晶格结构控制电子和声子的输运, 使材料的尺度变成 2 维, 降低晶格热导. 但是, 用它做成实际应用的器件还是很困难的.

Bi 和 Sb 都是半金属材料, 两者具有相同的斜方六面体晶体结构和相近的晶格参数,  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  合金的物理性能与 Sb 的含量相关. 在  $0 < x < 0.07$   $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  合金表现为半金属行为, 在  $0.07 < x < 0.22$  为  $n$  型半导体, 在  $x > 0.22$  又表现为半金属行为. 目前热电材料的主要制备方法有单晶制备方法 [10,11]、多晶制备方法和高压处理等 [12,13]. 无掺杂 Bi-Sb 单晶是目前在液氮温区优值系数较高的  $n$  型热电材料 [14],  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  单晶材料在 80 K 其优值系数可达到  $6.5 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ . 在多晶材料中, 晶界对其输运性质有重要的影响. 晶界对声子的散射降低材料的热导率, 同时晶界可以看作多势垒提高材料的 Seebeck 系数 [15]. 在材料的制备过程中使用高压, 可以有效地改变材料的物理性能. 高压导致费米面附近电子的拓扑转变 [12], 提高材料的 Seebeck 系数; 加 2 GPa 压力合成的 Bi-Sb-Te 材料, 其优值参数在室温  $ZT$  可达到 2 [13]. 本文研究了在超高压 (6 GPa) 条件下合成的样品在 200 K 以下的热电性能.

## 1 实验方法

实验用原料 Bi 和 Sb 的纯度均为 99.999%. 按  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  的比例配料, 将其放在体积为  $250 \text{cm}^3$  的玛瑙研磨罐中, 玛瑙球料比为 20 : 1. 为了避免球磨时材料氧化, 将玛瑙罐抽真空 ( $2.7 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ) 并充入

Ar 气 (99.99%). 球磨速度为 400 r/min, 球磨时间为 50 h. 将球磨后的粉末材料在 250 MPa 下压成直径为 7 mm 的块材, 用银包裹后放入 NaCl 粉末并压实 (NaCl 作为传压介质). 在不同的温度下 (300, 373, 473, 523, 573 K) 压制 30 min. 因为当压力大于 4 GPa 后材料的电导率趋于一定值 [16], 故实验中使用的压力为 6 GPa.

将高压处理后的样品进行 X-ray 衍射相分析; 热电性能测量数据由计算机通过 IEEE-488 工控卡, 对 Keithley 2000、Agilent 34420A 等设备进行控制和数据采集; 采用标准四引线法测试电导率; 采用直流微分法测试 Seebeck 系数: 将样品切割成条状, 用银胶把引线粘在样品两侧, 在同样的两点测量温差. 用加热器在样品上下两端建立温差  $\Delta T$  (一般为 3~5 K), 由温差  $\Delta T$  产生的温差电动势  $\Delta V$ , 可求出 Seebeck 系数  $\alpha_{\text{sample}} = \alpha_{\text{Lead wire}} - \frac{\Delta V}{\Delta T}$ .

## 2 结果与讨论

从图 1 可以清晰地看到  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  的各个衍射峰, 说明已经形成  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  单相合金, 在图中没有发现其他任何杂峰. 利用 Scherrer 公式 (采用 (012) 面衍射峰数据) 计算出样品在 300、373、473、523、573 K 高压后样品的晶粒尺寸分别为 38, 48, 42, 48, 55 nm. 这些结果表明, 用机械合金化并加高压可以制备出  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  纳米晶块材.

图 2 给出了五种在不同温度高压处理的  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  样品的电导率与温度的关系, 还列出了单晶样品的电导率随温度的变化关系. 对于单晶样品, 由于材料的能隙较小 [13] (约为 0.02 eV), 在较低的温度下 (约为 40 K) 发生本征激发, 在 80~150 K

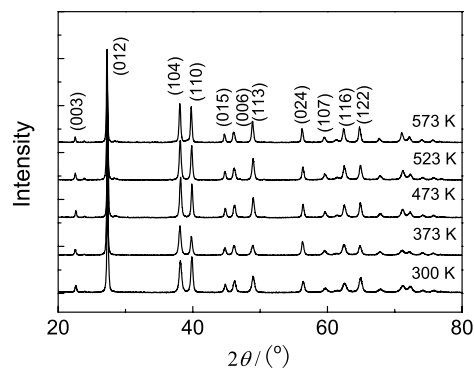


图 1 不同温度下高压压制的  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  样品的 XRD 图谱

Fig.1 X-ray diffraction patterns of the tested samples using  $\text{CuK}\alpha$  radiation (Rigaku Automated D/Max B). the samples were pressed at 300, 373, 473, 523 and 573 K, respectively

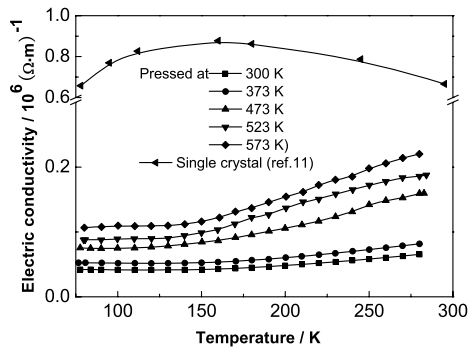


图2 Bi<sub>0.85</sub>Sb<sub>0.15</sub>合金80~300 K时的电导率

Fig.2 Electrical conductivities as a function of temperature at the range of 80~300 K with alloys pressed at different high pressing temperature

载流子浓度随着温度的上升而增大,故电导率随温度的上升而增大,在150 K附近电导率出现最大值.而当温度继续上升,载流子浓度继续增加,但载流子迁移率随温度的增加而急剧降低<sup>[14]</sup>,因而电导率随温度的上升而减小.对于烧结多晶材料,电导率变化与单晶样品不同,J.Seo等对Bi-Te-Sb-Se系热电材料热压处理研究表明<sup>[17~19]</sup>:随着温度的上升,烧结多晶材料的载流子浓度减小,而迁移率增加,从而材料的电导率增加.从图2可以看出,在不同温度高压处理合成的Bi<sub>0.85</sub>Sb<sub>0.15</sub>样品的电导率随着温度的上升而增加,与文献<sup>[17~19]</sup>的结果吻合.当温度超过150 K,电导率增加的幅度增大,这是因为机械合金化和高压合成制备的材料其晶界含量较常规冶炼法制备的材料高.因而可以将晶界看成多势垒,在80~150 K,  $k_B T$  能量不足以克服晶粒间界的势能,故材料的电导率随温度变化较缓慢;在150~300 K温区,随着温度的上升大量载流子克服晶粒间界的势能从一晶粒进入另一个晶粒,导致材料的电导率随温度的上升而增加.这说明通过机械合金化法和高温高压合成样品,电导率随合成温度的增加而提高,但同单晶相比较则有所下降.从图2还可看到,与473、523、573 K高压合成的材料相比,在300 K和373 K高压下的样品的电导率随温度升高增加的幅度较小.其原因是,低温高压烧结得到的样品内部载流子迁移率和浓度比在473 K温度以上高压烧结得到的样品低.

图3为高压合成Bi<sub>0.85</sub>Sb<sub>0.15</sub>合金样品的Seebeck系数与温度的关系. Seebeck系数为负值,说明合成的Bi<sub>0.85</sub>Sb<sub>0.15</sub>合金为n型导电机理.在80~150 K温区,由于材料的电导率(与载流子浓度相关)随温度变化较小,Seebeck系数绝对值主要受温度的

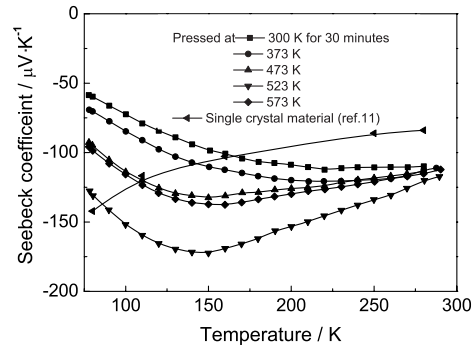


图3 Bi<sub>0.85</sub>Sb<sub>0.15</sub>合金在不同温度下的Seebeck系数

Fig.3 The Seebeck coefficients as function of temperature for the alloys pressed at different temperatures

影响,随温度的升高而增加;在150~300 K温区,由于电导率(与载流子浓度成正比)随温度的上升而增加,Seebeck系数由于载流子浓度的增加而减小.因此,在150 K附近出现Seebeck系数绝对值的最大峰值.为了比较,给出了Bi<sub>0.85</sub>Sb<sub>0.15</sub>单晶样品的Seebeck系数随温度的变化关系.在非本征传导区n型热电材料的Seebeck系数可以表示为<sup>[20]</sup>

$$S = -\frac{k_B}{e} \left[ \delta + 2 + \ln \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n} \right] \quad (1)$$

其中  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $e$  为电子电荷,  $\delta$  为散射相关因子(对于晶格散射:  $\delta=0$ , 对于杂质散射:  $\delta=2$ ),  $m^*$  为载流子的有效质量,  $h$  为 Planck 常数,  $n$  为载流子浓度. 由于载流子浓度的增大,在80~300 K单晶材料的Seebeck系数随着温度的上升而降低.正是载流子浓度和温度的竞争导致高压合成材料的Seebeck系数在150 K温度附近出现峰值.图3表明,材料的Seebeck系数随着高压处理温度的上升而增大,这是载流子浓度的减小导致的.在温度为523 K高压下,Seebeck系数在150 K达到  $-173 \mu\text{V}/\text{K}$ ,比同温度下的单晶样品的Seebeck系数高出近60%;但是在573 K高压下的样品的Seebeck系数却要小于523 K高压下的样品的Seebeck系数.这说明,高压烧结温度过低载流子浓度虽然很高,但迁移率不高;烧结温度过高迁移率高,但载流子浓度降低.由此可见,影响材料Seebeck系数的因素除了测试温度这一外在因素的影响外,与材料制备合成工艺紧密相关.材料制备工艺直接影响到其微观组织结构.赵新兵等<sup>[21]</sup>在对采用机械合金化法制备的p型Mn<sub>15</sub>Bi<sub>34</sub>Te<sub>51</sub>和La<sub>15</sub>Bi<sub>34</sub>Te<sub>51</sub>热电材料Seebeck系数的研究中发现,晶粒尺寸减小一半Seebeck系数增加两倍.并认为其

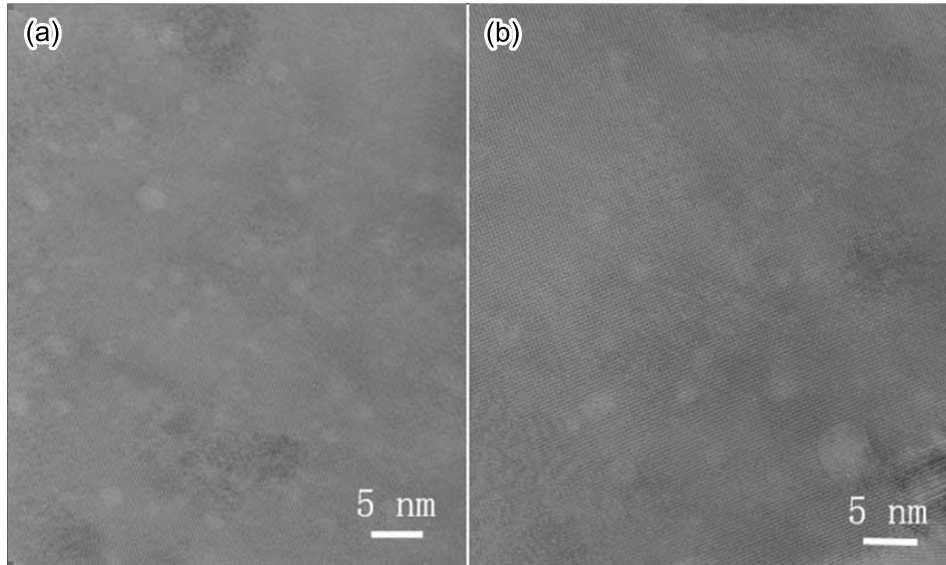


图 4 6 GPa 高压, 烧结温度为 523 K 制备的  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  样品 HRTEM 照片

Fig.4 HRTEM image of  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  alloy sintered at 6GPa/523 K

原因可能是因为晶粒尺寸减小到纳米数量级时, 载流子散射机制发生了变化. Hsu 等<sup>[22]</sup> 深入研究了微观结构对 p 型  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$  热电材料性能的影响, 发现晶粒中分布着很多纳米尺度的 Ag-Sb 富集团簇, 并认为这些纳米尺度团簇对材料 Seebeck 系数的提高和热导率的降低有贡献. 因此提出“纳米点”这一概念, 引起极大的关注. 与 Hsu 等制备材料采用的熔炼法不同, 最近 Wang<sup>[23]</sup> 等采用机械合金化法进一步研究了 p 型  $\text{AgPbSbTe}$  系热电材料的热电性能与微结构的关系, 也发现晶粒内部存在许多 20 nm 大小的所谓“纳米点”, 证实了 Hsu 等的结果. 对于其他材料体系, Heremans 等<sup>[24]</sup> 在 PbTe 热电材料中也发现 30~40 nm 尺度分布的“纳米点”. “纳米点”的存在以及对热电材料 Seebeck 系数、热导率的影响, 将成为继晶界散射机制、晶粒尺寸机制等越来越被人们所接受一种机制, 为新材料设计开辟了一种新的思路. 为进一步证明在本文所研究的 n 型 Bi-Sb 体系中微结构对热电参数的影响, 对经 6 GPa 高压, 烧结温度为 523 K 制备的样品进行了 HRTEM 分析 (图 4), 在照片中明显可以看到均匀分布的“纳米点”, 与文献 [22~24] 在其他体系材料中发现的一致, 所不同的是材料中均匀分布的纳米点尺寸小于 5 nm, 比文献 [22~24] 发现的小近一个量级. 这是因为文献 [22~24] 采用的是熔炼法或机械合金化加冷压制备, 而本文采用的是机械合金化加高压热压合成. 高压合成使得“纳米点”和晶粒的生长受到制约, 从而导致更小的尺度.

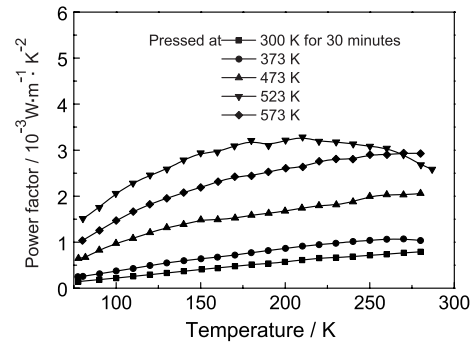


图 5  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  合金 80~300 K 时的功率因子

Fig.5 The power factors as function of temperature at the range of 80~300 K with alloys pressed at different high pressing temperature

材料功率因子是衡量热电性能的重要指标, 依据对高压合成的  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  合金电导率、Seebeck 系数实验数据, 根据功率因子计算公式  $p = \alpha^2 \sigma$  计算出  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  五种样品在 80~300 K 时的功率因子随温度的变化情况 (图 5). 可以看出, 经高压烧结的样品, 其功率因子随烧结温度的上升而增加, 其中高压处理温度为 523 K 时, 功率因子在 200 K 附近出现明显的峰值. 这主要是 Seebeck 系数随温度的变化关系造成的, 最大值为:  $3.27 \times 10^{-3} \text{W/m}\cdot\text{K}^2$ . 假定材料的热导率为  $1 \text{W/m}\cdot\text{K}$ , 在 200 K 时, 材料的优值系数  $ZT$  则为 0.65 左右. 而同温度下 n 型 Bi-Sb 单晶材料和 Bi-Te-Se 三元合金的  $ZT$  值约为 0.4.

### 3 结 论

使用机械合金化加高压合成法可制备出单相  $\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}$  纳米热电材料。在 80~300 K 温度范围内, 材料的电导率随着温度和高压合成温度的上升而增加; 由于载流子浓度和温度的竞争材料的 Seebeck 系数在 150 K 温度附近出现峰值, 在 150 K 最大值达到  $-173 \mu\text{V}/\text{K}$ , 比同温度下单晶材料样品的 Seebeck 高出近 60%。材料的功率因子在 200 K 可达到  $3.27 \times 10^{-3} \text{W}/\text{m}\cdot\text{K}^2$ , 与同成分的单晶样品相比较, 高压合成方法可以明显改善材料的低温热电性能。

### 参 考 文 献

- 1 T.M.Tritt, Thermoelectrics run hot and cold, *Science*, **272**(5266), 1276(1996)
- 2 H.J.Goldsmid, G.S.Nolas, A Review of the new thermoelectric materials, Proc. of 20th Inter. Conf. on Thermoelectrics, edited by J.G.Chen, IEEE Inc, Beijing, 1(2001)
- 3 D.M.Rowe, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, (New York, CRC Press, 1995) p. 157
- 4 B.C.Sales, D.Mandrus, R.K.Williams, Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials, *Science*, **272**(5266), 1325(1996)
- 5 T.M.Tritt, thermoelectric material: holey and unholey semiconductors, *Science*, **283**(5403), 804(1999)
- 6 D.Y.Chung, T.Hogan, P.Brazis, R.L.Melissa, C.Kannewurf, M.Bastea, C.Uher, M.G.Kana-tzidis,  $\text{CsBi}_4\text{Te}_6$ : A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications, *Science*, **287**(5455), 1024(2000)
- 7 G.A.Slack, V.G.Tsoukala, Some properties of semiconducting  $\text{IrSb}_3$ , *J. Appl. Phys.*, **76**(3), 1665(1994)
- 8 J.L.Cohn, G.S.Nolas, V.Fessatidis, T.H.Metcalf, G.A.Slack, Glass like heat conduction in high-mobility crystalline semiconductors, *Phys. Rev. Lett.*, **82**(4), 779(1999)
- 9 R.Venkatasubramanian, E.Siivola, T.Colpitts, B.O'Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature*, **413**(6856), 597(2001)
- 10 V.S.Zemskov, A.D.Belaya, U.S.Beluy, G.N.Kozhemyakin, Growth and investigation of thermoelectric properties of Bi-Sb alloy single crystals, *Journal of Crystal Growth*, **212**(1~2), 161(2000)
- 11 W.M.Yim, A.Amith, Bi-Sb alloys for magnetothermoelectric and thermomagnetic cooling, *Solid State Electronics*, **15**(10), 1141(1972)
- 12 N.V.C.Shekar, D.A.Polvani, J.F.Meng, J.V.Badding, *Improved thermoelectric properties due to electronic topological transition under high pressure*, *Physica B: Condensed Matter.*, **358**(1~4), 14(2005)
- 13 D.A.Polvani, J.F.Meng, N.V.Chandra Shekar, J.Sharp, J.V.Badding, Large improvement in thermoelectric properties in pressure-tuned p-type  $\text{Sb}_{1.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Te}_3$ , *Chem. Mater.*, **13**(6), 2068(2001)
- 14 B.Lenoir, M.Cassart, J.P.Michenaud, H.Scherrer, Transport properties of Bi-rich Bi-Sb alloys, *J. Phys. Chem. Solid.*, **57**(1), 89(1996)
- 15 Y.Nishio, T.Hirano, Methods of improving the efficiency of thermoelectric energy conversion and characteristic energy range of carriers, *Jpn. Appl. Phys.*, **36**(8), 170(1997)
- 16 ZHU Pinwen, JIA Xiaopeng, CHEN Haiyong, CHEN Lixue, LI Dongmei, GUO Weili, MA Honggan, REN Guozhong, ZOU Guangtian, PbTe syntheses by high-pressure and high-temperature approach, *High Pressure Phys.*, **16**, 183(2002)  
(朱品文, 贾晓鹏, 陈海勇, 陈立学, 李冬妹, 郭伟力, 马红安, 任国仲, 邹广田, PbTe 的高温高压合成, 高压物理学报, **16**, 183(2002))
- 17 K.Park, J.H.Seo, D.C.Cho, B.H.Choi, C.H.Lee, Thermoelectric properties of p-type Te doped  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  fabricated by powder extrusion, *Mater. Sci. Eng. B*, **88**(14), 103(2002)
- 18 J.Seo, K.Park, D.Lee, C.Lee, Thermoelectric properties of hot-pressed n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  compounds doped with  $\text{SbI}_3$ , *Mater. Sci. Eng. B*, **49**, 247(1997)
- 19 Z.M.Sun, H.Hashimoto, N.Keawprak, A.B.Ma, L.F.Li, M.W.Barsoum, Effect of rotary-die equal channel angular pressing on the thermoelectric properties of a  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  alloy, *Journal of Materials Research*, **20**(4), 859(2005)
- 20 K.Uemura, I.Nishida, *Thermoelectric Semiconductors and Their Applications*, (Tokyo Nikkan-Kogyo Shinbun Press, 1988), p.145
- 21 HU Shuhong, ZHAO Xinbing, ZHU Tiejun,  $\text{Mn}_{15}\text{Bi}_{34}\text{Te}_{51}$  and  $\text{La}_{15}\text{Bi}_{34}\text{Te}_{51}$  thermoelectric materials by mechanical alloying, *Rare Metal Mater. and Eng.*, **31**, 287 (2002)  
(胡淑红, 赵新兵, 朱铁军, 机械合金化法制备的  $\text{Mn}_{15}\text{Bi}_{34}\text{Te}_{51}$  和  $\text{La}_{15}\text{Bi}_{34}\text{Te}_{51}$  热电材料, 稀有金属材料工程, **31**, 287(2002))
- 22 K.F.Hsu, S.Loo, F.Guo, W.Chen, J.S.Dyck, C.Uher, T.Hogan, E.K.Polychroniadis, M.G.Kanatzidis, Cubic  $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ : bulk thermoelectric materials with high figure of merit, *Science*, **303**(5659), 818(2004)
- 23 H.Wang, J.F.Li, C.W.Nan, M.Zhou, High-performance  $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$  thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering, *Appl. Phys. Lett.*, **88**(9), 405(2006)
- 24 J.P.Heremans, C.M.Thrush, D.T.Morelli, Thermopower enhancement in PbTe with Pb precipitates, *Journal of Applied Physics*, **98**(6), 063703(2005)