

高性能 Ag-Pb-Sb-Te 体系半导体热电材料的制备与性能

周敏 李敬锋* 王衡

(清华大学材料科学与工程系, 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084. * 联系人, E-mail: jingfeng@mail.tsinghua.edu.cn)

摘要 采用机械合金化(MA)和放电等离子烧结(SPS)方法制备了高性能的Ag-Pb-Sb-Te体系块体热电材料. 利用XRD和SEM等表征手段分析了材料的物相组成和微观结构, 详细研究了组分变化, 尤其是Pb含量的改变对 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 体系材料热电性能(包括电阻率、Seebeck系数、功率因子、热导率和热电优值等)的影响规律. 研究表明, Ag-Pb-Sb-Te体系材料的最佳组成为 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$, 对应的最大热电优值为1.2(673 K).

关键词 热电材料 机械合金化 放电等离子烧结 热电性能

21 世纪, 大量的能源消耗与严重的环境污染已成为阻碍现代经济发展的焦点问题, 开发替代常规矿物能源的环境友好型洁净能源及能量转换技术已成为我国乃至世界能源环境战略中一项十分重要的内容, 其中热电转换技术是最受瞩目的新型能量转换技术之一. 热电转换技术是一种利用半导体材料直接将热能与电能进行相互转换的技术, 可以实现废热发电和极端环境能源供给以及电子制冷等技术应用^[1-4]. 热电转换效率的高低主要取决于热电材料的性能优劣, 热电材料的性能通常用无量纲热电优值 ZT 表示, $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$, 式中 α , σ , T 和 κ 分别为Seebeck系数、电导率、绝对温度和热导率, $\alpha^2 \sigma$ 被称为功率因子, 反映材料的电传输性能. 热电材料在使用中(热电发电或者电子制冷)的热电转换效率取决于 ZT 值的大小, ZT 值越大, 热电转换效率越高. 好的热电材料通常具有较大的Seebeck系数和电导率, 同时具有较小的热导率. 而以上三者并不是彼此独立的, 都受制于载流子浓度的大小. 因此, 改善电传输性能、控制声子热传导来降低材料热导率是热电发电领域的主要研究方向^[5]. 例如, 通过掺杂优化载流子浓度, 以及量子限制效应来提高材料的功率因子^[6-9]; 在具有“声子玻璃-电子晶体”结构特征的方钴矿(skutterudite)和笼形化合物(clathrate)等化合物^[10-13]结构中的间隙位置填充适当的原子, 引起晶格“扰动”(rattling), 大幅度降低材料的热导率; 多层薄膜

结构中由于存在大量的界面散射声子, 使热导率减小^[14]. 此外, 通过分子束外延生长(MBE)的薄膜超晶格结构, 如 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ^[5]和 $\text{PbSe}_{0.98}\text{Te}_{0.02}/\text{PbTe}$ ^[15-17]等也具有很低的热导率, 这就使得热电优值大大提高. 几十年来, 块体材料的热电优值一直在1左右徘徊, 直至近两三年来才取得长足的发展, 尤其是Hsu等人^[18]报道了 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ 化合物热电材料, 采用高温(850 °C)熔融, 长时间(40 h)慢速降温至450 °C的方法制备材料, 其热电优值最大可达2.1. 如此优良的热电性能可能与基体中分布的富集Ag-Sb的纳米量子点有关, 这些量子点在纳米尺度上的成分波动引起的纳米量子结构对降低热导率起了关键作用^[19-21], 热电优值也因此而提高. 与薄膜材料相比, 块体热电材料更易于获得较大的温差, 实现工业化生产.

放电等离子烧结(SPS)技术是一种高效、低耗的块体材料制备方法. 一般认为, 其烧结机理主要是利用外加脉冲强电流形成的电场清洁粉末颗粒表面氧化物和吸附的气体, 使粉体表面得到净化和活化, 提高粉末表面的扩散能力, 在较低机械压力下利用强电流短时加热粉体进行烧结^[22,23]. 与热压(HP)及热等静压(HIP)等技术相比, SPS技术具有很多优点, 如烧结温度低(比HP和HIP低200~300 °C), 烧结时间短(只需3~10 min, 而HP和HIP需要120~300 min), 单件能耗低, 其消耗的电能仅为传统烧结工艺(无压烧结、热压烧结、热等静压)的1/5~1/3. 由于烧结时间

2006-07-25 收稿, 2006-11-27 接受

国家自然科学基金(批准号: 50325207), 国家自然科学基金重大国际合作研究项目(批准号: 50310353)和清华大学-日本丰田汽车公司国际合作研究项目(项目号: 0501J08)资助

短, 温度低, 晶粒生长速度缓慢, 使得烧结体的晶粒细小, 有利于减小热导率. 因此, SPS 烧结技术在新材料研究和生产领域, 如热电材料领域, 已获得越来越广泛的应用. 与以上所述的传统熔炼方法相比, Wang 等人^[24]采用经济高效的机械合金化和放电等离子烧结方法制备了富集 Pb 的 Ag-Pb-Sb-Te 体系热电材料, 其热电优值最大为 1.37. 鉴于 MA+SPS 制备方法不仅经济高效而且易于获得细晶材料, 本文采用机械合金化和放电等离子烧结方法制备 $Ag_{0.8}Pb_{18+x}SbTe_{20}$ ($x = 0, 3.5, 4, 4.5, 5$) 化合物块体材料, 并系统研究了 Pb 含量的变化对材料电传输性能和热导率的影响规律.

1 实验

$Ag_{0.8}Pb_{18+x}SbTe_{20}$ ($x = 0, 3.5, 4, 4.5, 5$) 化合物粉体采用机械合金化的方法合成. 将高纯度的 Pb 粉 (99.9%, 75 μm), Te 粉 (99.999%, 150 μm), Ag 粉 (99.9%, 150 μm) 和 Sb 粉 (99.9999%, 150 μm) 按以上化合物的化学计量比称量并混和均匀, 然后置于不锈钢球磨罐中, 不锈钢球与原料的重量比约为 20:1. 将不锈钢罐密封后抽真空, 然后通入 Ar+H₂ 混和气体以防止原料在球磨过程中氧化. 在 QM-2L 型行星式球磨机中以 350 r/min 的转速球磨 4 h, 合金化完成后加入适量的乙醇继续球磨: 一方面细化晶粒, 另一方面解决球磨罐壁原料黏附问题. 然后取出原料烘干, 用放电等离子烧结 (SPS) 的方法制备块体材料. SPS 烧结在真空中进行, 烧结温度和时间分别为 400 和 5 min, 烧结过程中压力为 50 MPa.

样品的物相组成用 X 射线衍射 (XRD) 分析得到, 材料的断口形貌用扫描电子显微镜 (SEM) 观察. 载流子浓度用 Hall 测试系统 (Accent 5500) 测试, 电导率和 Seebeck 系数用 ZEM-2 型电导率/Seebeck 系数测试系统测试. 材料的热导率 (κ) 由热扩散系数 (λ)、热容 (C_p) 和密度 (d) 三者的乘积得到, 即 $\kappa = \lambda C_p d$, 其中热扩散系数用脉冲激光微扰法 (NETZSCH LFA-427) 测得, 热容采用差示扫描量热法 (DSC) 测试, 样品的密度用阿基米德法测试.

2 结果与讨论

图 1 为 $Ag_{0.8}Pb_{18+x}SbTe_{20}$ ($x = 0, 3.5, 4, 4.5, 5$) 材料的 X 射线衍射图, 其中 (a) 和 (b) 分别对应于机械合金化得到的粉体材料和 SPS 烧结得到的块体材料. 从图中可以看出, 机械合金化得到了面心立方结构的

PbTe 相, 当 Pb 过量 (即 $x > 0$) 时, XRD 图谱上还出现了少量 Pb 的衍射峰, 这说明过量的 Pb 并没有完全进入 PbTe 的 Pb 亚晶格中, 而是以 Pb 单质的形式存在. 用 SPS 烧结成块体之后, 其 X 射线衍射峰与粉末的衍射峰相比更尖锐, 说明晶格在烧结之后更加完整. 由于在高温烧结过程中 Pb 的挥发而使 Pb 含量降低, 导致 $Ag_{0.8}Pb_{18}SbTe_{20}$ 化合物中 Te 相对过量, 在相应的块体 XRD 图谱上可看到 Te 的衍射峰. 而对于其他 Pb 含量 $x > 0$ 的样品, 对应的 Pb 衍射峰强度减弱, 甚至在 $Ag_{0.8}Pb_{21.5}SbTe_{20}$ 和 $Ag_{0.8}Pb_{22.5}SbTe_{20}$ 的 XRD 图谱上已看不到 Pb 的衍射峰.

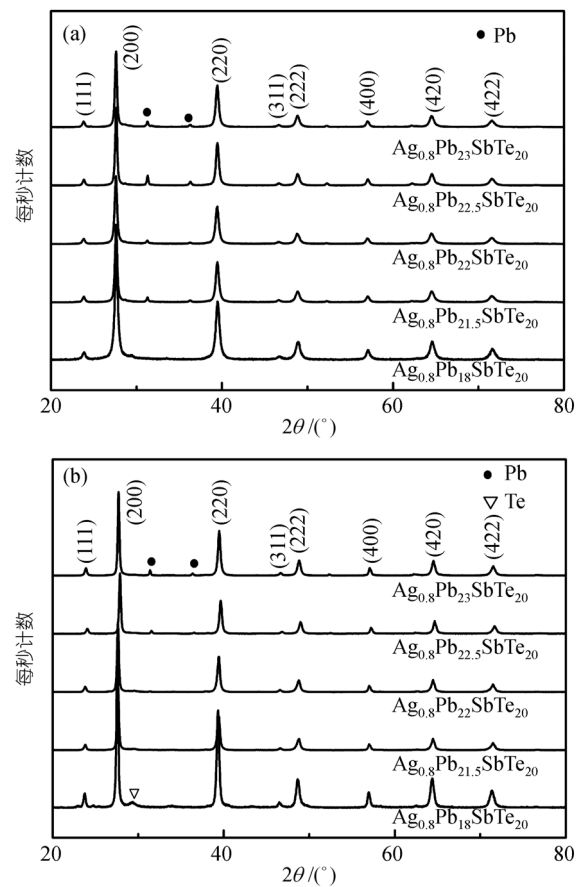


图 1 $Ag_{0.8}Pb_{18+x}SbTe_{20}$ ($x = 0, 3.5, 4, 4.5, 5$) 材料的 X 射线衍射图
(a) 和 (b) 分别为粉体和块体材料的 XRD 图

图 2 示出了 $Ag_{0.8}Pb_{18+x}SbTe_{20}$ 材料断口的 SEM 图. 从材料的断口形貌可以看到, 部分晶粒的断面不清晰, 这是穿晶断裂的特征. 选取几个典型试样 ($Ag_{0.8}Pb_{18}SbTe_{20}$, $Ag_{0.8}Pb_{21.5}SbTe_{20}$ 和 $Ag_{0.8}Pb_{22.5}SbTe_{20}$) 的断口形貌分别示于图 2(a)~(c). 按文献 [18] 中

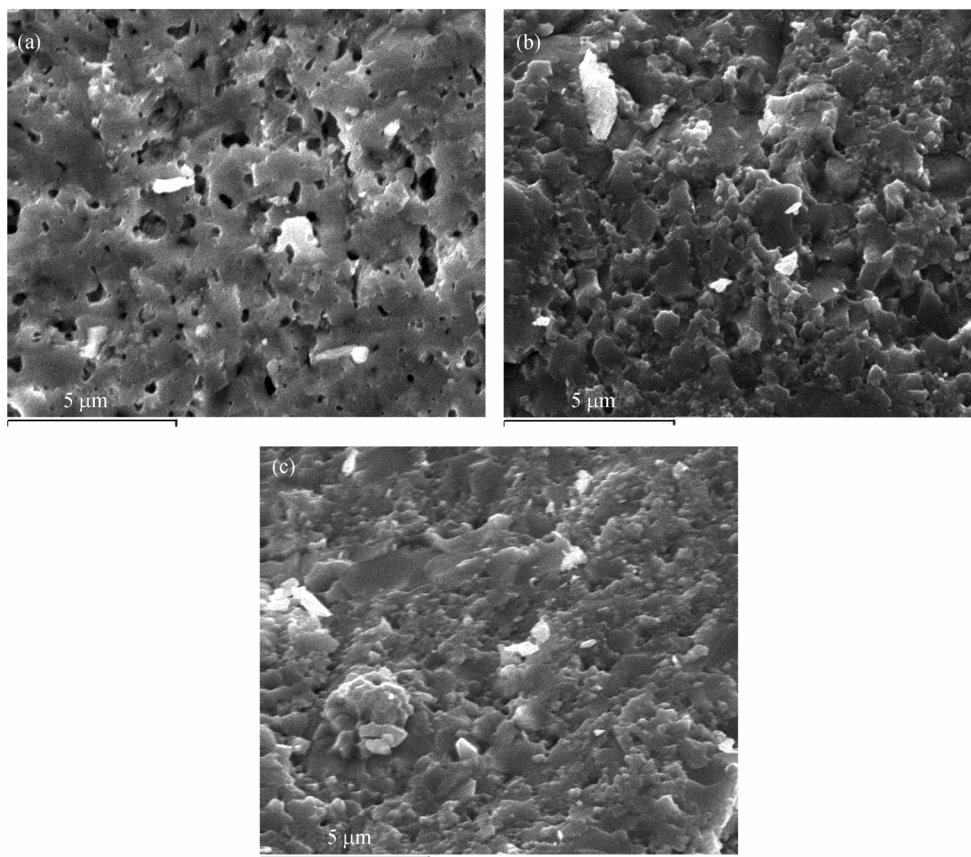


图2 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 材料的断口形貌(SEM)
(a) $x = 0$; (b) $x = 3.5$; (c) $x = 4.5$

$\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ ($m = 18$)成分配比制备的样品,在其断口形貌图上可看到大量的气孔(图 2(a)),测试其相对密度仅有 85%。提高Pb的含量,断口形貌中的可见气孔减少,致密度提高,相对密度达到 95%以上。根据图 1 的XRD结果得知,随着Pb含量的增加,材料中逐渐出现了Pb的衍射峰。这些过量的Pb在SPS烧结过程中可能对材料的致密化起了促进作用。

图 3 示出了不同Pb含量样品 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0, 3.5, 4, 4.5, 5$)的电阻率与温度的关系图。由图 3 的插图可以看出,当 $x=0$ 时,化合物组成为 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$,其室温电阻率约为 $1.6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ 。随着温度的升高电阻率迅速减小,当温度升高至 673 K时,化合物的电阻率降低了两个数量级,表现出典型半导体的电传输特性。增加化合物中Pb的含量,化合物的电阻率显著减小(图 3),当Pb含量增加至 22.5 时,化合物的组成为 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$,该化合物的电阻率最小,其室温电阻率仅有 $7 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ 。 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 化合物载流子浓度的测试结果示于

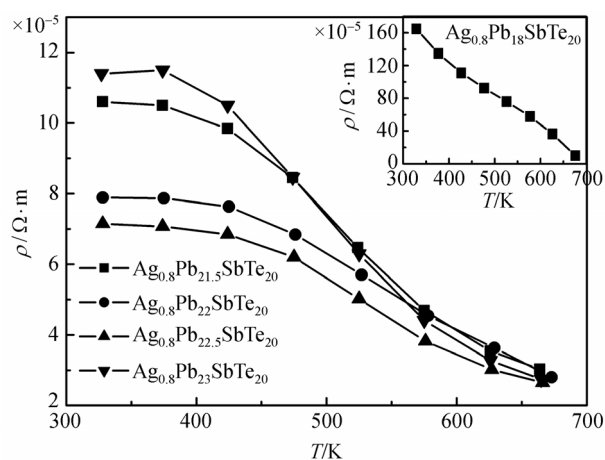


图3 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0, 3.5, 4, 4.5, 5$)电阻率与温度的关系图

表 1。从表 1 可以看到,随着 Pb 含量的增加,化合物的载流子浓度增大。因此,我们推测化合物电阻率随 Pb 含量的增加而减小的原因与载流子浓度的增加有关。另外,由前面的讨论得知,增加 Pb 的含量,材料

表 1 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0, 3.5, 4, 4.5, 5$) 化合物的室温载流子浓度

	$\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	$\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{21.5}\text{SbTe}_{20}$	$\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22}\text{SbTe}_{20}$	$\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$	$\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{23}\text{SbTe}_{20}$
$n/10^{18}\text{cm}^{-3}$	+0.12	-3.94	-5.85	-6.63	-2.67

的密度提高, 这对材料电阻率的减小可能也有影响. 当 Pb 的含量增加至 $x > 4.5$ 时, 化合物的电阻率反而增大, 尤其是低温电阻率增大较为明显, 这与载流子浓度减小的结果是一致的(表 1). 这可能是由于在样品制备过程中过量的 Pb 固溶进入晶体结构或氧化而导致的 Pb 含量减小所致.

图 4 示出了不同 Pb 含量样品 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0, 3.5, 4, 4.5, 5$) 的 Seebeck 系数与温度的关系. 如图 4 的插图所示, $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 化合物的 Seebeck 系数在整个测试温度区间(323~673 K)内均为正值, 表明是 P 型传导. 根据文献报道^[10], PbTe 化合物的电传导接近于本征态传导, Pb 过量(即 $\text{Pb}/\text{Te} > 1$) 时, 类似于施主掺杂, 电子传导占主导地位, 表现为 N 型传导; 而 Te 过量(即 $\text{Pb}/\text{Te} < 1$) 时, 类似于受主掺杂, 空穴传导占主导地位, 表现为 P 型传导. 在 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 化合物中, 一方面 Ag 的加入量不足, 另一方面在材料制备过程中, 尤其是高温烧结过程中 Pb 的挥发, 导致 Te 相对过量, 结果材料表现为 P 型传导. 增加 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 化合物中 Pb 的含量至过量(即 $\text{Pb}/\text{Te} > 1$, $x > 3.5$) 时, 化合物由 P 型传导转变为 N 型传导, Seebeck 系数在整个测试温度范围内均为负值, 且随着 Pb 含量的增加, Seebeck 系数的绝对值减小, 当 Pb 含量增加至 $x > 4.5$ 时, 化合物 Seebeck 系数的绝对值又略增大. Seebeck 系数的绝对值减小的趋势与上面提到的电阻率随着 Pb 含量的增加而减小的趋势是一

致的, 可能是由于过量的 Pb 提供了电子, 使化合物中电子浓度增大所致(表 1). 当 Pb 含量增加至 $x > 4.5$ 时, 化合物 Seebeck 系数的绝对值又增大, 原因则可能是由于载流子浓度因过量 Pb 的固溶或氧化而减小. 在整个测试温度范围内, 富 Pb 化合物的 Seebeck 系数的绝对值呈现先增大后减小的变化趋势, 在 473 K 附近出现极大值. 在 473 K 以下的温度范围内, 由于杂质能级的激发占主导地位而使得 Seebeck 系数的绝对值随温度的升高而增大; 当温度高于 473 K 时, 价带中的电子受热而激发至导带, 形成电子-空穴对, 由于空穴对 Seebeck 系数反方向的作用使 Seebeck 系数的绝对值减小.

根据以上电阻率和 Seebeck 系数的值, 计算得到 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 化合物的功率因子, 结果示于图 5. $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 化合物因其较大的电阻率而使得功率因子较小, 低于 $3 \mu\text{W}/(\text{K}^2 \cdot \text{cm})$. 增加化合物中 Pb 的含量, 电阻率迅速减小, 功率因子也随之大幅度提高, 当 Pb 含量增大至 $x = 4.5$ 时, 化合物组成为 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$, 该化合物的功率因子较大, 尤其是在高温区比较明显, 673 K 时功率因子最大值达到 $18 \mu\text{W}/(\text{K}^2 \cdot \text{cm})$. 当 Pb 的含量 $x > 4.5$ 时, 由于电阻率增大而使化合物的功率因子减小.

将实验测得的热扩散系数、密度值以及热容值代入公式 $\kappa = \lambda C_p d$, 得到 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 的热导率, 结果示于图 6. 从图中可以看到, 化合物的热导率随温

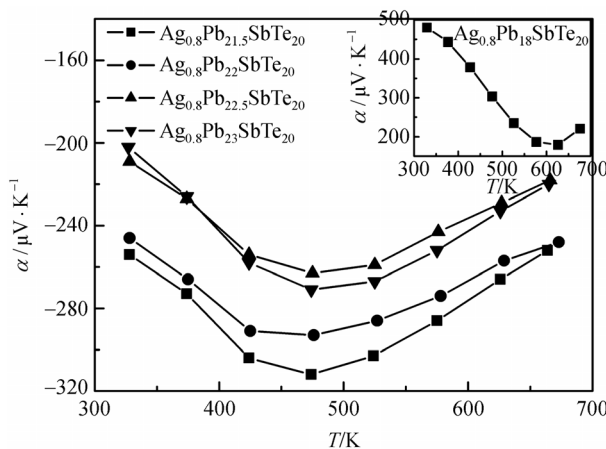


图 4 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0, 3.5, 4, 4.5, 5$) 的 Seebeck 系数与温度的关系图

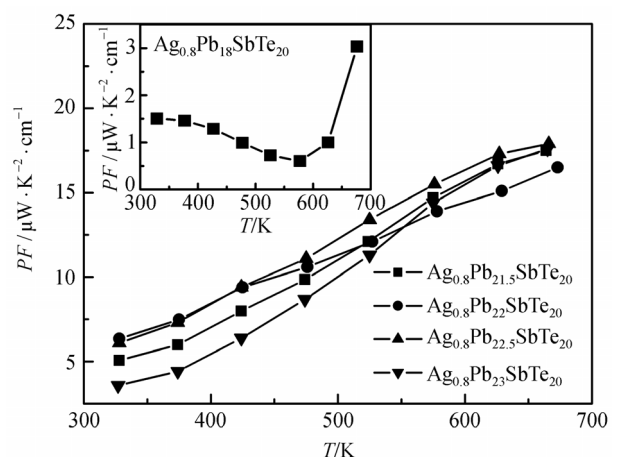


图 5 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0, 3.5, 4, 4.5, 5$) 的功率因子与温度的关系图

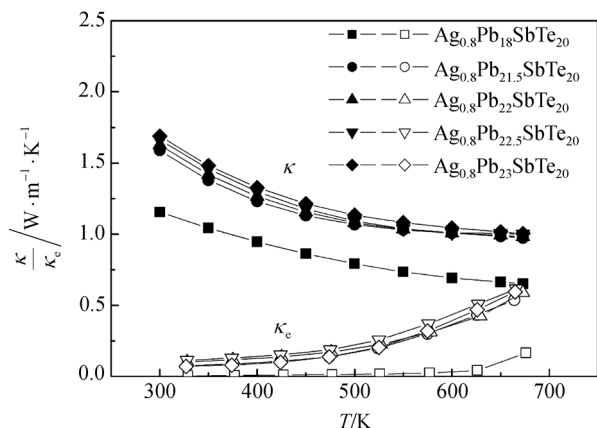


图6 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0, 3.5, 4, 4.5, 5$) 的热导率与温度的关系图

实心图标和空心图标分别对应于热导率和电子热导率

度的升高大幅度减小。一般来说, $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 化合物的热导率由晶格热导率(κ_L)和电子热导率(κ_c)两部分组成。根据Wiedemann-Franz's法则, 电子热导率可由 $\kappa_c = LT/\rho$ 计算得到, 其中 L 为洛伦兹数(对于自由电子可取值 $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2/\text{K}^2$), T 和 ρ 分别为绝对温度和电阻率, 将以上测得的电阻率的值代入上式, 得到 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 化合物的电子热导率, 如图6中的空心图所示。随着温度的升高, 电阻率减小, 相应的电子热导率增大。将热导率减去电子热导率得到晶格热导率($\kappa_L = \kappa - \kappa_c$)的值。随着温度的升高, 尽管 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 化合物的电子热导率增大, 但是热导率仍然减小, 原因主要是由于晶格热导率的降低所致。而晶格热导率随温度的升高而减小主要是由于声子-声子散射作用在高温下增强, 尤其是U过程显著增强。所谓U过程是相对正常过程(N过程)而言的, N过程是在声子碰撞过程中, 参加碰撞的总声子数可以增加也可以减少, 但系统的总能量和准动量是守恒的。而U过程则是在两个声子碰撞后成为一个声子, 与N过程的区别在于其准动量不守恒。U过程有效地减小声子的平均自由程, 使声子传输过程中的热阻增大, 晶格热导率减小。一般情况下, 在德拜温度(θ_D)以上U过程散射是主要的声子散射机制。从图6可以看出, $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 化合物的热导率和电子热导率均随着Pb含量的增加而增大。很显然, 电子热导率的增加对化合物总热导率的增加起了很大的作用。

将以上获得的功率因子与热导率的值代入热电优值表达式 $ZT = \alpha^2 T/\rho\kappa$, 得到材料的 ZT 值与温度的

关系表达式, 结果示于图7。由以上的结果可知, 随着温度的升高, 功率因子增大, 热导率减小, 结果使得热电优值 ZT 大幅度增加。随着 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 化合物中Pb含量的增加($x = 3.5$), 化合物的热电优值得到大幅度提高。当Pb含量增加至 $x = 4.5$ 时, $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ 化合物的热电优值较大, 在 673 K 时达到最大, 约为 1.2。

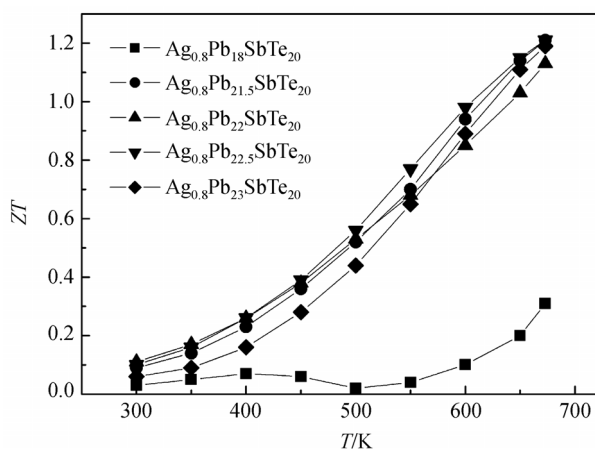


图7 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0, 3.5, 4, 4.5, 5$) 的热电优值与温度的关系图

3 结论

本文采用经济高效的球磨和放电等离子烧结工艺成功制备了高性能的 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+x}\text{SbTe}_{20}$ 体系块体热电材料。材料在中温区(室温~673 K)范围内表现为半导体传输特性, 即电阻率随着温度的升高而减小。由于声子散射随着温度的升高而增强, 晶格热导率大幅度降低, 结果热导率也随之减小, 热电优值随着温度的升高而迅速增大, 673 K 附近的热电优值比室温热电优值高一个数量级。由于在SPS烧结过程中Pb的挥发, 适当增加Pb含量有利于提高材料的热电性能, 尤其是电传输性能, 当Pb含量 $x = 3.5$ 时, 化合物的功率因子与 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ 化合物相比提高了一个数量级。随着Pb含量的增加, 化合物的功率因子先增大后减小, 当Pb含量 $x = 4.5$ 时, 即 $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{22.5}\text{SbTe}_{20}$ 化合物的功率因子最大, 相应的热电优值也较高, 最大值为 $ZT = 1.2$ (673 K)。

参 考 文 献

- 1 上村欣一, 西田勋夫. 热电半导体及其应用. 东京: 日刊工业新闻社, 1988. 56—60

- 2 李建保, 李敬锋. 新能源材料及其应用技术. 北京: 清华大学出版社, 2005. 333—359
- 3 栾伟玲, 涂善东. 温差电技术的研究进展. 科学通报, 2004, 49(11): 1011—1019
- 4 刘静, 李敬锋. 热电材料的应用及研究进展. 新材料产业, 2004, 8: 49—53
- 5 Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts V, et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit. *Nature*, 2001, 413(6856): 597—602[DOI]
- 6 Zhou M, Feng C D, Chen L D, et al. Effects of partial substitution of Co by Ni on the thermoelectric properties of TiCoSb-based half-Heusler compounds. *J Alloy Comp*, 2005, 194: 391—394
- 7 Zhou M, Chen L D, Feng C D, et al. Synthesis and electrical transport properties of $\text{TiCo}_{1-x}\text{Pd}_x\text{Sb}$ half-Heusler compounds. *Key Eng Mater*, 2005, 280-283: 405—407
- 8 Hicks L D, Harman T C, Sun X S, et al. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys Rev B*, 1996, 53: R10493—R10496[DOI]
- 9 Zheng X J, Zhu L L, Zhou Y H, et al. Impact of grain sizes on phonon thermal conductivity of bulk thermoelectric materials. *Appl Phys Lett*, 2005, 87(24): 242101—242103[DOI]
- 10 Rowe D M. *CRC Handbook of Thermoelectrics*. New York: CRC Press, 1995. 257—259, 261—266
- 11 Sales B C, Mandrus D, Williams R K. Filled skutterudite antimonides: A new class of thermoelectric materials. *Science*, 1996, 272: 1325—1328[DOI]
- 12 Sales B C, Chakoumakos B C, Mandrus D, et al. Atomic displacement parameters and the lattice thermal conductivity of clathrate-like thermoelectric compounds. *J Solid State Chem*, 1999, 146(2): 528—532[DOI]
- 13 余柏林, 祁琼, 唐新峰. 等. 晶粒尺寸对 CoSb_3 化合物热电性能的影响. *物理学报*, 2005, 54 (12): 5763—5768
- 14 Harman T C, Taylor P J, Walsh M P, et al. Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices. *Science*, 2002, 297: 2229—2232[DOI]
- 15 Harman T C, Spears D L, Manfra M J. High thermoelectric figures of merit in PbTe quantum wells. *J Electr Mater*, 1996, 25(7): 1121—1127
- 16 Beyer H, Nurnus J, Bottner H, et al. PbTe based superlattice structures with high thermoelectric efficiency. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(7): 1216—1218[DOI]
- 17 Harman T C, Walsh M P, Laforge B E, et al. Nanostructured thermoelectric materials. *J Electr Mater*, 2005, 34(5): 680—684
- 18 Hsu K F, Loo S, Guo F, et al. Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Science*, 2004, 303: 818—821[DOI]
- 19 Quarez E, Hsu K F, Pcionek R, et al. Nanostructuring, compositional fluctuations, and atomic ordering in the thermoelectric materials $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$. The myth of solid solution. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(25): 9177—9190[DOI]
- 20 Lin H, Bozin E S, Billinge S J L, et al. Nanoscale clusters in the high performance thermoelectric $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$. *Phys Rev B*, 2005, 72: 174113—174119[DOI]
- 21 Androulakis J, Hsu K F, Pcionek R, et al. Nanostructuring and high thermoelectric efficiency in p-type $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-y}\text{Sn}_y)_m\text{SbTe}_{2+m}$. *Adv Mater*, 2006, 18: 1170—1173[DOI]
- 22 Anderson K R, Groza J R, Fendorf M, et al. Surface oxide debonding in field assisted powder sintering. *Mater Sci Eng A*, 1999, 270(2): 278—282[DOI]
- 23 Omori M. Sintering, consolidation, reaction and crystal growth by the spark plasma system (SPS). *Mater Sci Eng A*, 2000, 287(2): 183—188[DOI]
- 24 Wang H, Li J F, Nan C W, et al. High-performance $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{18+y}\text{SbTe}_{20}$ thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering. *Appl Phys Lett*, 2006, 88: 092104—092106[DOI]