

## 放电等离子烧结制备 Zn-Cu-Sb-Bi 合金的热电性能

毛立鼎<sup>1,2</sup>, 钱欣<sup>1</sup>, 崔教林<sup>2</sup>, 陈东勇<sup>3</sup>

- (1. 浙江工业大学 化学工程与材料学院, 杭州 310014;
2. 宁波工程学院 机械工程学院, 宁波 315016;
3. 中国矿业大学 材料科学与工程学院, 徐州 221008)

**摘要:** 采用真空熔炼/放电等离子烧结(SPS)方法制备 P 型  $Zn_{4-x}Cu_xSb_{3-x}Bi_x(x=0\sim 0.8)$  材料, 研究该合金的组织结构和热电性能。结果表明,  $x < 0.2$  时,  $Zn_{4-x}Cu_xSb_{3-x}Bi_x$  材料的 Seebeck 系数随  $x$  值增大而增大, 当  $x=0.2$  时达到最大值; 而当  $x > 0.2$  后, Seebeck 系数又随  $x$  值增大而下降。在  $x=0.2$  和 487 K 的条件下, Seebeck 系数达到最大值, 为 249.2  $\mu V/K$ 。合金的电导率随 Cu 和 Bi 含量增加而增大。借助  $Zn_{4-x}Cu_xSb_3$  的热扩散系数, 计算得到材料的热导率随  $x$  值增大而增大; 在 574 K,  $x=0.4$  时,  $Zn_{4-x}Cu_xSb_{3-x}Bi_x$  合金的最大热电优值(ZT)为 0.53, 比同温度下  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  合金的 ZT 值大 0.07。

**关键词:** Zn-Cu-Sb-Bi 合金; 共掺杂; 热电性能; 放电等离子烧结

中图分类号: TN 304

文献标识码: A

## Thermoelectric properties of Zn-Cu-Sb-Bi alloys prepared by spark plasma sintering

MAO Li-ding<sup>1</sup>, QIAN Xin<sup>1</sup>, CUI Jiao-lin<sup>2</sup>, CHEN Dong-yong<sup>3</sup>

- (1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China;
2. School of Mechanical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo 315016, China;
3. School of Materials Science and Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, China)

**Abstract:** P-type  $Zn_{4-x}Cu_xSb_{3-x}Bi_x$  ( $x=0\sim 0.8$ ) alloys were prepared through vacuum melting and spark plasma sintering, and their structures were characterized. The results show that the Seebeck coefficient ( $\alpha$ ) increases with molar fraction ( $x$ ) up to  $x=0.2$  and then decreases, the electrical conductivity ( $\sigma$ ) increases with increasing molar fraction  $x$  value. Considering the same fabrication technology of  $Zn_{4-x}Cu_xSb_{3-x}Bi_x$  and  $Zn_{4-x}Cu_xSb_3$  with the same  $x$ , the measured thermal diffusivities of  $Zn_{4-x}Cu_xSb_3$  were used to calculate the thermal conductivities of  $Zn_{4-x}Cu_xSb_{3-x}Bi_x$ . A relative enhancement of ZT is attained for  $Zn_{3.6}Cu_{0.4}Sb_{3.6}Bi_{0.4}$ , whose ZT is 0.53 at 574 K, about 0.07 higher than that of  $Zn_4Sb_3$  at the same temperature.

**Key words:** Zn-Cu-Sb-Bi alloys; co-doping; thermoelectric properties; spark plasma sintering (SPS)

$\beta$ - $Zn_4Sb_3$  是一种具有较高热电优值的中温 (400~800 K) 热电材料, 在 263~765 K 的温度区间内稳定存在<sup>[1-2]</sup>。 $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  是  $Zn_4Sb_3$  3 种晶型( $\alpha$ ,  $\beta$  和  $\gamma$ ) 中的一种, 晶体结构非常特殊, 每个晶胞中 12 个 Zn 原子

和 4 个 Sb 原子具有确定的位置, 另外 6 个位置上 Zn 原子和 Sb 原子随机出现, 导致晶体内部原子同时存在有序和无序两种排列方式<sup>[1-2]</sup>。正是这种特殊结构赋予  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  异常的热电性能, 因而其热导率极低<sup>[3]</sup>。

基金项目: 宁波市国际科技合作资助项目(2007B10020); 宁波市自然科学基金资助项目(2006A610058)

收稿日期: 2007-06-22; 修订日期: 2007-09-13

通讯作者: 崔教林, 教授; 电话: 13968426800; E-mail: cuijl@nbip.net

TSUTSUI 等<sup>[4]</sup>和 UENO 等<sup>[5]</sup>分别报道热压烧结制备的 Zn-Sb 基块体的  $ZT$  值为 0.42 和大于 1, CAILLAT 等<sup>[6]</sup>报道在 670 K 时其  $ZT$  值可达 1.3, 远高于目前一般的中温热电材料。

掺杂被认为是提高材料热电性能的有效手段之一, 已在许多热电材料中得到证实<sup>[7-8]</sup>。但对于  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 热电材料而言, 通过掺杂来提高其性能的报道并不多见, 双元素共掺杂的报道更少。TSUTSUI 等<sup>[4]</sup>和 NAKAMOTO 等<sup>[9]</sup>、VIENNOIS 等<sup>[10]</sup>曾分别采用 In 和 Cd 元素掺杂 Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 合金, 研究得出 In 掺杂可降低载流子浓度, 提高材料的 Seebeck 系数, 电导率和热导率同时降低, 适量的掺杂浓度可以提高综合热电优值; 掺杂 Cd 元素后形成的 Zn<sub>4-x</sub>Cd<sub>x</sub>Sb<sub>3</sub> 合金具有与  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 材料不同的晶格常数, 而且 Cd 掺杂增加了载流子浓度和声子散射, 材料的 Seebeck 系数和功率因子都得到较大提升。

放电等离子烧结是一种新型的材料制备技术。该技术利用脉冲电流、脉冲电压和焦耳热产生的瞬时高温场来实现烧结过程, 因而具有升温速度快、烧结时间短、晶粒分布均匀等特点, 有利于控制烧结体的细微结构, 获得高致密度和高性能的材料。在金属、陶瓷、复合材料等诸多领域得到广泛应用<sup>[11-14]</sup>。

本文作者拟采用 Cu 和 Bi 在 Zn-Sb 基合金中同时掺杂。双元素掺杂有利于增加微结构的无序度, 也可增加无序结构对载流子和声子的散射, 因而可提高材料的 Seebeck 系数、降低晶格热导率。同时由于可能生成的金属间化合物可以提高载流子浓度, 增大材料电导率。通过真空熔炼/球磨技术制备双元素共同掺杂的 P 型 Zn<sub>4-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub> 热电材料合金粉末, 采用放电等离子烧结 (SPS) 方法制备块体样品, 并评价其热电性能。

## 1 实验

按 Zn<sub>4-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub> 的化学计量比 ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8$ ) 称量高纯度 (>99.999%) 的 Zn, Cu, Sb 和 Bi 单质, 装入硬质石英管中真空密封, 再放入电阻炉中熔炼, 熔炼时间和温度分别为 10 h 和 1 323 K, 然后经过淬火、粉碎获得 Zn<sub>4-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub> 合金颗粒。颗粒在 350 r/min 的速率下球磨 5 h 得到 Zn<sub>4-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub> 合金粉末。粉末晾干后采用 SPS 烧结制得圆柱形样品 ( $d$  20 mm×2.5 mm), 烧结温度设定为 698 K。烧结后在 453 K 下经过 10 h 退火以降低内应力。最后切割成形, 制得符合测试形状样品 (3 mm×2.5 mm×15 mm)。

块状样品的密度根据排水法测量。

利用 X 射线衍射分析仪测试 XRD 谱, 以 Cu K $\alpha$  作为辐射源 ( $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$ ), 扫描速率为 4 (°)/min, 扫描范围为 10°~100°。在 He 环境中使用 ZEM-2 型热电性能综合测试仪测试样品的电导率和 Seebeck 系数。考虑到合金的熔点, 测试温度范围选择为 313~583 K, 每间隔 30 °C 测试一个数据。借助于在相同制备条件下三元合金 Zn<sub>4-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb<sub>3</sub> 的热扩散系数, 计算获得材料的无量纲热电优值 ( $ZT$ )。

## 2 结果和讨论

### 2.1 Zn-Cu-Sb-Bi 合金的微结构分析

图 1 所示为不同 Cu 和 Bi 含量合金 Zn<sub>4-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub> 粉末的 XRD 谱。从图 1 可以看出, 当  $x=0.1$  时, Zn<sub>4-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub> 合金的衍射峰位置与  $\beta$ -Zn<sub>4</sub>Sb<sub>3</sub> 相基本对应, 均具有相同的主要晶面 (300), (113), (122), (104), (131), (223), (134), (143) 和 (151)。当  $x>0.1$  时, 晶面 (300), (104), (131), (223) 和 (134) 等衍射峰逐渐消失, 出现 Zn<sub>4-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub> 合金相结构。比较衍射峰的强度发生, 掺杂 Cu 和 Bi 以后, 合金的衍射峰强明显减弱, 出现非晶组织的特征。对于热电材料来说, 晶粒越细, 晶界对载流子和声子的散射作用越强, 导致电导率和热导率降低, 因而材料的 Seebeck 系数增大。

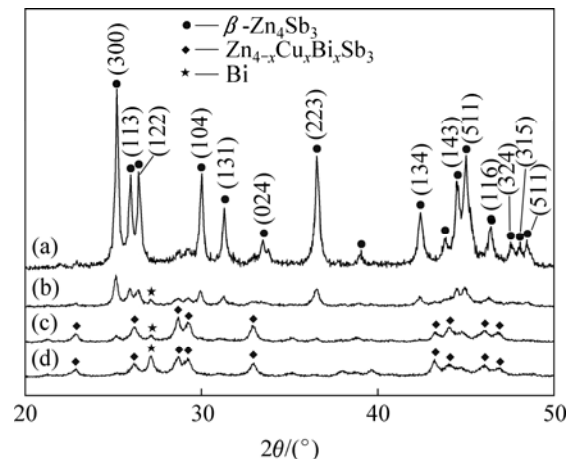


图 1 不同 Cu 和 Bi 含量 Zn<sub>4-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub> 样品的 XRD 谱  
Fig.1 XRD patterns of Zn<sub>4-x</sub>Cu<sub>x</sub>Sb<sub>3-x</sub>Bi<sub>x</sub> powders with different Cu and Bi contents: (a)  $x=0$ ; (b)  $x=0.1$ ; (c)  $x=0.2$ ; (d)  $x=0.4$

当  $x \geq 0.1$  时, 谱图中还显示出少量 Bi 单质, 随着  $x$  值的增大, Bi 单质的峰逐渐增强。这说明部分 Bi 元素未能与其它元素形成固溶体, 而是以单质的形

式存在于合金体系中, Bi 元素在合金中的溶解度极为有限。Bi 的电导率和热导率分别为  $8.67 \times 10^5 \text{ S/m}$  和  $7.87 \text{ W/(K}\cdot\text{m)}$ <sup>[15]</sup>, 相对于  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  而言, 电导率和热导率均较高, Bi 单质的出现对材料热电性能会产生一定的影响。

图 2 所示为合金密度与 Cu 和 Bi 含量的关系。在原始配比中随着 Cu 和 Bi 含量的增高, 材料的密度逐渐从  $6.09 \times 10^3$  增加到  $6.84 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ , 这是由于 Bi 的密度远大于 Sb 的缘故。

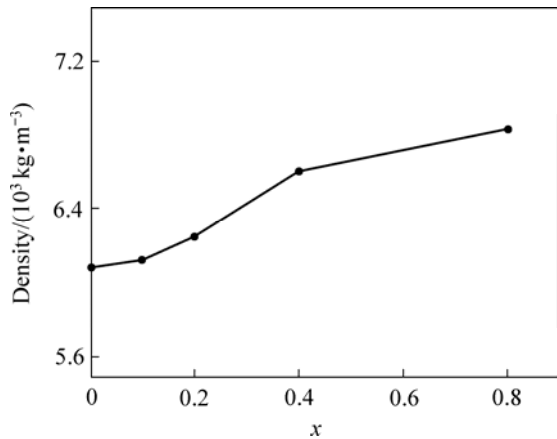


图 2 不同 Cu、Bi 含量的  $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$  样品密度  
Fig.2 Dependence of densities on Cu and Bi contents in samples

### 2.2 Cu 和 Bi 含量对合金电学性能的影响

图 3 所示为  $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$  合金的电导率( $\sigma$ )与温度的关系。掺杂合金的电导率随温度逐渐上升, 也随合金中 Cu、Bi 的含量而增高。其原因可能是由于合金的电导率由载流子浓度和迁移率共同决定。合金中 Cu 和 Bi 含量增大后, 杂质能带的引入使禁带变窄, 载流子浓度因而增大; 单质 Bi 的析出也可导致材料电导率上升。但掺杂后材料为多晶材料, 来自点、线等晶格缺陷会对载流子的迁移率产生较大影响, 电导率会因此降低。虽然金属 Bi 元素的析出可以增加部分电导率, 但所产生的点缺陷和线缺陷可以大大降低材料的迁移率。所以当  $x \leq 0.4$  时掺杂合金的电导率均低于未掺杂的  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  材料的电导率,  $x > 0.8$  合金具有较高电导率的原因可能是由于较高的 Bi 含量所致。

图 4 所示为不同 Cu 和 Bi 含量的合金 Seebeck 系数( $\alpha$ )与温度的关系。由图 4 可见, 适量的 Cu 和 Bi 含量对提高材料的 Seebeck 系数极为有利。随 Cu 和 Bi 含量的增加, 材料的 Seebeck 系数增加, 当  $x=0.2$ , 487 K 时  $\alpha$  值达到最大值  $249.2 \mu\text{V/K}$ , 然后随 Cu 和 Bi 含量的增加而下降。除摩尔分数  $x=0.8$  的合金外, 掺杂合金的 Seebeck 系数明显高于未掺杂的  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$

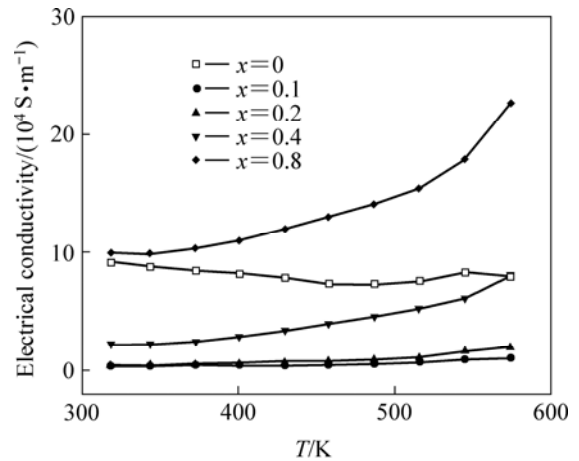


图 3 不同 Cu 和 Bi 含量的  $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$  合金电导率与温度的关系

Fig.3 Relationships between electrical conductivities and temperature for  $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$  samples prepared by spark plasma sintering

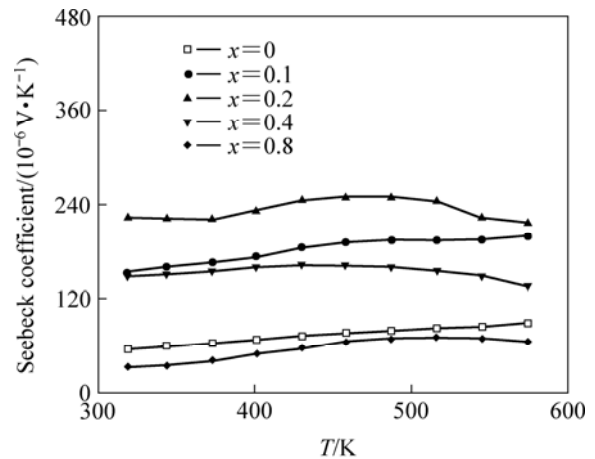


图 4 不同 Cu 和 Bi 含量的  $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$  合金 Seebeck 系数与温度的关系

Fig.4 Relationships between Seebeck coefficients and temperature for  $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$  samples prepared by spark plasma sintering

材料。掺杂 Cu 和 Bi 后  $\alpha$  上升也不能简单地只根据载流子浓度的变化加以解释, 必须考虑掺杂后载流子受到的散射等因素。当空穴浓度按照 Boltzmann 分布时, 在给定温度下 Seebeck 系数( $\alpha$ )和散射因子之间的关系可以表示为<sup>[16]</sup>

$$\alpha = \frac{\kappa_B}{e} \left[ S + \frac{5}{2} + \ln \frac{2(2\pi m^* \kappa_B T)^{3/2}}{nh^3} \right] \quad (1)$$

式中  $\kappa_B$  为玻尔兹曼常数;  $e$  为电子电荷;  $m^*$  为有效质量;  $n$  为载流子浓度;  $h$  为 Planck 常数;  $S$  为散射因子。因为掺杂 Cu 和 Bi 后, 不论是产生固溶还是生成金属间化合物均可使合金中晶界面积增大, 晶格畸变加重, 提高散射因子  $S$ , 从而提高 Seebeck 系数。根

据前期对 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 中掺Cu的合金输运性能研究表明,在多相结构的Zn-Sb基合金中,元素在各相中的分布是极不均匀的。在本次工作中,烧结以后所产生的Zn挥发以及掺杂原子Cu和Bi在子晶格中的可能间隙插入,均可以产生晶格畸变,对载流子产生散射,从而引起 $\alpha$ 上升。掺杂量较低时( $x \leq 0.2$ ),材料内部载流子受到的晶界和点缺陷散射作用较大,而空穴浓度相对较低,因此 $\alpha$ 值随摩尔分数增大;而当 $x > 0.2$ 以后,空穴浓度的增加抵消了散射因子对Seebeck系数的影响,Seebeck系数开始下降,所以Seebeck系数随Cu, Bi含量的继续增高而下降。

### 2.3 Cu和Bi含量对合金热学性能的影响

合金的热导率( $k$ )由晶格热导率( $k_L$ )和载流子热导率( $k_e$ )共同组成,即:

$$k = k_L + k_e$$

式中  $k_e$  为根据 Wiedemanmn—Franz 定律由实测的电导率计算;  $L$  为 Lorenz 常数,取  $L = 1.5 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega / \text{K}^2$ <sup>[17]</sup>。在材料制备工艺和主要成分基本相同的情况下,  $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$  合金的热扩散系数值可以引用  $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_3$  合金的实测值,计算获得总热导率值( $k$ ),结果如图5所示。 $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$  合金的热导率都高于 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ ,并且随着Cu和Bi含量的增加而升高,在整个温区内各合金的热导率与温度的变化较小。说明添加Cu和Bi两元素后,材料呈现出非晶特征,这与X射线衍射获得的结果相一致。当 $x=0.4$ 时,总热导率在  $1.6 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 左右。

图6所示为载流子热导率( $k_e$ )与温度的关系。根据

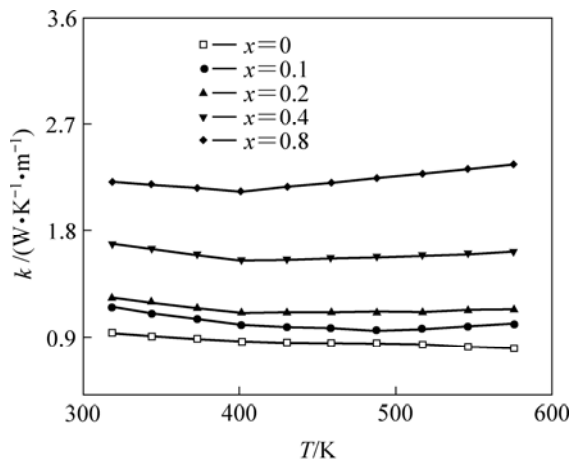


图5 不同Cu和Bi含量的 $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$ 样品热导率与温度的关系

Fig.5 Relationship between thermal conductivities and temperature for  $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$  samples prepared by spark plasma sintering

Wiedemanmn—Franz 定律  $k_e = LT\sigma$ ,  $k_e$  与合金的电导率呈正比,因此  $k_e$  与温度的关系呈现出与  $\sigma-T$  相同的变化趋势。晶格热导率( $k_L$ )与温度的关系如图7所示,  $k_L$  值随温度缓慢下降,但随着Cu和Bi元素的含量增加而提高,这可能与合金中金属未固溶的Bi含量增加有关。

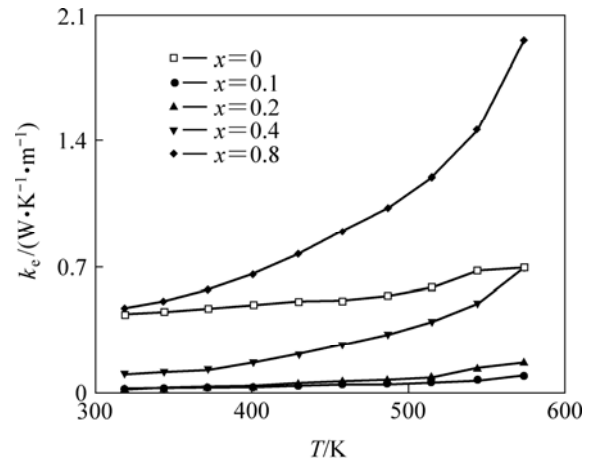


图6 不同Cu和Bi含量的 $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$ 样品载流子热导率与温度的关系

Fig.6 Relationships between lattice thermal conductivities and temperature for  $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$  samples prepared by spark plasma sintering

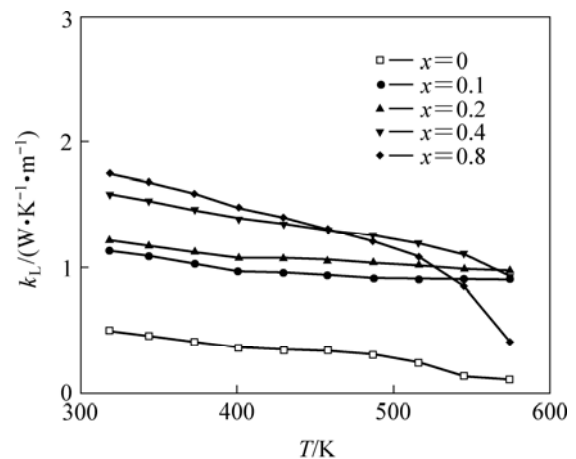


图7 不同Cu和Bi含量的 $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$ 样品晶格热导率与温度的关系

Fig.7 Relationships between electronic thermal conductivities and temperature for  $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$  samples prepared by spark plasma sintering

材料的热电优值( $ZT$ )与温度的关系如图8所示,  $ZT$  值随温度上升。当  $x \geq 0.2$  时,  $\text{Zn}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Sb}_{3-x}\text{Bi}_x$  合金的  $ZT$  值逐渐大于未掺杂合金, 当  $x=0.4$  时、温度为  $574 \text{ K}$  时热电优值获得了最大值  $0.53$ , 而同温度下  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  合金的最大  $ZT$  值为  $0.46$ 。说明掺杂适量的Cu和Bi元素可改善材料的热电性能。

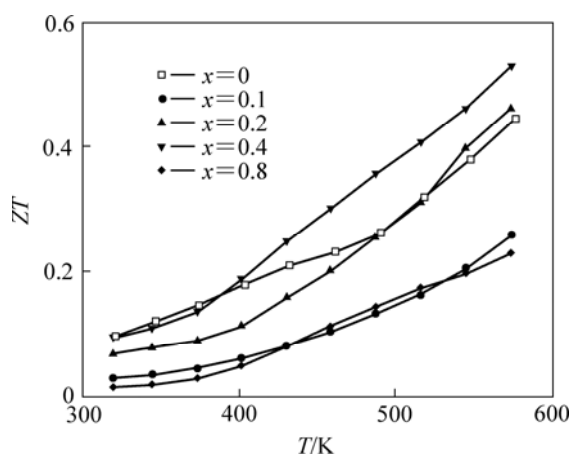


图 8 不同 Cu 和 Bi 含量的  $Zn_{4-x}Cu_xSb_{3-x}Bi_x$  样品热电优值  $ZT$  与温度的变化关系

Fig.8 Relationships between  $ZT$  and temperature for  $Zn_{4-x}Cu_xSb_{3-x}Bi_x$  samples prepared by spark plasma sintering

### 3 结论

1) 掺杂 Cu 和 Bi 后,  $Zn_{4-x}Cu_xSb_{3-x}Bi_x$  合金的电导率随 Cu 和 Bi 含量而增加。当  $x \leq 0.4$  时, 掺杂合金的电导率均低于未掺杂合金。

2) 掺杂 Cu 和 Bi 后材料的 Seebeck 系数上升, 当  $x=0.2$  时,  $\alpha$  值达到最大值为  $249.2 \mu V/K$ , 然后随 Cu 和 Bi 含量增加又下降。

3) 掺杂了 Cu 和 Bi 以后材料热导率与温度的变化关系不大, 呈现出非晶特征。但随着掺杂量的增加, 热导率增加。

4) 通过掺杂 Cu 和 Bi 两元素, 材料的热电性能得到了优化, 组成为  $Zn_{3.6}Cu_{0.4}Sb_{2.6}Bi_{0.4}$  的合金热电优值最大, 在  $574 K$  时其  $ZT$  值为  $0.53$ , 比同温度下  $\beta-Zn_4Sb_3$  合金的  $ZT$  值大  $0.07$ 。

### REFERENCES

[1] MAYER H W, MIKHAIL I, SCHUBERT K. Über einige phasen der Mischungen  $ZnSb_N$  und  $CdSb_N$ [J]. J Less Comm Metals, 1978, 59(1): 43-52.

[2] NYLÉN J, ANDERSSON M, LIDIN S, HÄUSSERMANN U. The structure of  $\alpha$ - $Zn_4Sb_3$ : Ordering of phonon-glass thermoelectric material  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$ [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(50): 16306-16307.

[3] SNYDER G J, CHRISTENSEN M, NISHIBORI E. Disordered zinc in  $Zn_4Sb_3$  with phonon glass, electron crystal thermoelectric properties[J]. Nature Mater, 2004, 3: 458-463.

[4] TSUTSUI M, ZHANG L T, ITO K, YAMAGUCHI M. Effects of in-doping on the thermoelectric properties of  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$ [J]. Intermetallics, 2004, 12(7/9): 809-813.

[5] UENO K, YAMAMOTO A, NOGUCHI T, INOUE T, SODEOKA S, TAKAZAWA H, LEE C H, OBARA H J. Optimization of hot-press conditions of  $Zn_4Sb_3$  for high thermoelectric performance: I. Physical properties and thermoelectric performance[J]. J Alloys and Compd, 2004, 384(1/2): 254-260.

[6] CAILLAT T, FLEURIAL J P, BORSHCHEVSKY A. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting  $Zn_4Sb_3$ [J]. J Phys Chem Solids, 1997, 58(7): 1119-1125.

[7] CUI J L, XUE H F, XIU W J, JIANG L, YING P Z. Thermoelectric properties of p-type pseudo-binary  $(Ag_{0.365}Sb_{0.558}Te)_{1-x}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{1-x}$  ( $x=0-1.0$ ) alloys prepared by spark plasma sintering[J]. J Solid State Chem, 2006, 179(12): 3751-3755.

[8] HE Ze-ming, PLATZEK D, STIEWE C, CHEN H, KARPINSKI G, MÜLLER E. Thermoelectric properties of hot-pressed Al- and Co-doped iron disilicide materials[J]. J Alloys and Compd, 2007, 438(1/2): 303-309.

[9] NAKAMOTO G, SOUMA T, YAMABA M, KURISU M. Thermoelectric properties of  $(Zn_{1-x}Cd_x)_4Sb_3$  below room temperature[J]. J Alloys and Compd, 2004, 377(1/2): 59-65.

[10] VIENNOIS R, RECORD M C, IZARD V. Raman scattering study of the lattice dynamics of  $\beta$ - $Zn_{4-x}Cd_xSb_3$ [J]. J Alloys and Compd, 2007, 440(1/2): 22-25.

[11] GUO Zhi-quan, Gurdial Blugan, René Kirchner, Mike Reece, Thomas Graule, Jakob Kuebler. Microstructure and electrical properties of  $Si_3N_4$ -TiN composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering[J]. Ceramics Inter, 2007, 33(7): 1223-1229.

[12] JIANG Dong-tao, Hulbert D M, Kuntz J D, Umberto Anselmi-Tamburini, Mukherjee A K. Spark plasma sintering: A high strain rate low temperature forming tool for ceramics[J]. Mater Sci Eng A, 2007, 463(1/2): 89-93.

[13] SASAKI T T, MUKAI T, HONO K. A high-strength bulk nanocrystalline Al-Fe alloy processed by mechanical alloying and spark plasma sintering[J]. Scripta Mater, 2007, 57(3): 189-192.

[14] KUBOTA M. Properties of nano-structured pure Al produced by mechanical grinding and spark plasma sintering[J]. J Alloys Comp, 2007, 434/435: 294-297.

[15] 李梦龙. 化学数据速查手册[M]. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 2003: 17.

LI Meng-long. Concise handbook of chemical data[M]. 1st ed. Beijing: Chemical Engineering Press, 2003: 17.

[16] KIM S S, YAMAMOTO S, AIZAWA T. Thermoelectric properties of anisotropy-controlled p-type Bi-Te-Sb system via bulk mechanical alloying and shear extrusion[J]. J Alloys Comp, 2004, 375(1/2): 107-113.

[17] VENKATASUBRAMANIAN R, SIVOLA E. Thin film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit[J]. Nature, 2001, 413: 597-602.

(编辑 龙怀中)