

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 128 – 136

**Procedia  
Engineering**[www.elsevier.com/locate/procedia](http://www.elsevier.com/locate/procedia)

2011 Chinese Materials Conference

# Thermoelectric performance of P-type $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$ alloys prepared by mechanical alloying and pressureless sintering at low temperatures

Zhen Chen<sup>a, b</sup>, Min Zhou<sup>a</sup>, Rongjin Huang<sup>a</sup>, Yuan Zhou<sup>a</sup>, Laifeng Li<sup>a, \*</sup><sup>a</sup>Key Laboratory of Cryogenics, Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P.R. China<sup>b</sup>Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, P.R. China

## Abstract

In the present study, the  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) thermoelectric materials have been fabricated through mechanical alloying followed by pressureless sintering. The phase composition and the microstructure were investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) analysis. Electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity were measured in the temperature range of 77~300 K. The electrical conductivity was characterized by using four-probe method. The Seebeck coefficient was determined from measured temperature and electric potential difference between the two ends of the bar-shape specimen. The thermal conductivity was measured by means of a heat and sink steady state method. Then the power factor and  $ZT$  were calculated according to the measurement values. The results showed that the Sn-doped samples changed from n-type to p-type at low temperature. A maximum power factor of  $1.67 \times 10^{-3} \text{W/mK}^2$  and a minimum thermal conductivity of 1.8 W/mK were obtained. The optimum  $ZT$  value of 0.15 was obtained at 300 K.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

**Keywords:** Thermoelectric materials; Mechanical alloying; Pressureless sintering; Thermoelectric performance; Cryogenic temperatures

\* Corresponding author. Tel.: +86-10-82543698; fax: +86-10-82543700.

E-mail address: [laifengli@mail.ipc.ac.cn](mailto:laifengli@mail.ipc.ac.cn).

# 机械合金化和无压烧结法制备 p 型 $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$ 合金及其低温热电性能研究

陈振<sup>a,b</sup>, 周敏<sup>a</sup>, 黄荣进<sup>a</sup>, 周远<sup>a</sup>, 李来风<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 中国科学院理化技术研究所, 中国科学院低温工程学重点实验室, 北京 100190, 中国

<sup>b</sup> 中国科学院研究生院, 北京 100049, 中国

## 摘要

采用机械合金化和无压烧结相结合的方法制备  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 合金, 利用 XRD 和 SEM 对材料的物相组成和微观结构进行了表征。在 77~300 K 的温度范围内, 利用四引线法测量样品的电导率, 利用直流微分法测量样品的热电势率, 利用稳态法测量样品的热导率, 并计算出材料的功率因子和  $ZT$  值随温度的变化关系。结果表明: 利用 Sn 元素部分替代  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15}$  合金中的 Sb 元素后, Bi-Sb 合金在低温下由 n 型导电机制转变为 p 型导电机制, 通过计算得到的掺入 Sn 元素的合金的最大功率因子为  $1.67 \times 10^{-3} \text{W/mK}^2$ , 最小热导率为  $1.8 \text{W/mK}$ , 最高的  $ZT$  值为 0.15 (300 K)。

**关键词:** 热电材料; 机械合金化; 无压烧结; 热电性能; 低温

## 1. 引言

热电材料是一种将热能和电能直接转换的功能材料。随着我国国民经济的迅速发展, 能源与环境问题日益突出, 热电材料逐渐成为绿色能源研究领域的新热点。目前, 热电性能较好而且研究较为成熟的材料主要是应用于室温以上的材料, 例如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  合金 [1, 2], PbTe 合金 [3, 4], SiGe 合金 [5], 氧化物热电陶瓷 [6], Skutterudites 化合物材料 [7], Half-Heusler 化合物材料 [8] 等, 而对于应用于室温以下的热电材料的研究较少。而现在越来越多的新型器件需要在低温下才能更好的工作, 例如红外探测器、集成电路、超导量子干涉器等。采用热电转换材料制备的热电转换器具有体积小, 重量轻, 可靠性高, 无噪声, 对环境友好等优点 [9], 其作为精密器件的冷源将具有广阔的应用前景。

热电制冷器件的制冷效率主要由热电材料的热电性能决定。热电材料的热电性能通常用无量纲热电优值系数  $ZT$  来表征:  $ZT = T\alpha^2\sigma/\kappa$ , 其中  $\alpha$  为材料的 Seebeck 系数 (热电势率),  $\sigma$  为材料的电导率,  $\kappa$  为材料的热导率,  $T$  为绝对温度。 $\alpha^2\sigma$  又被称为功率因子, 它反映了材料的电传输性能。

Bi-Sb 合金是低温下具有较大优值系数的热电材料 [10, 11]。其组成元素 Bi 和 Sb 都为半导体金属材料, 两者具有相同的斜方六面体晶体结构和相近的晶格参数。 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  合金的性能主要依赖于 Sb 元素的含量 [10, 12]。目前 Bi-Sb 合金作为 n 型电臂与  $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$  作为 p 型电臂的热电制冷器已经在室温下有所应用 [13]。但是该 p 型材料的最佳热电优值系数所在温区较 n 型 Bi-Sb 合金高, 二者不能很好的匹配, 而且这两种材料的热传导性能和热膨胀性能相差比较大, 在实际应用中容易出现的问题, 因此, 热电器件更倾向于使用同一种基体材料制备的 n 型和 p 型材料来制备。所以, 研究 p 型 Bi-Sb 基低温热电材料是低温领域温差发电和制冷研究的一个重要方向。目前有文献报道通过掺杂 Pb 或 Sn 元素, 利用区熔法 [11], 熔融, 淬火法 [14, 15], 已经可以得到 p 型 Bi-Sb 材料, 但是热电优值系数还是不高。为了能够得到较高热电性能的 p 型 Bi-Sb 合金, 本实验利用机械合金化和无压烧结的方法制备  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  合金, 研究 Sn 含量的不同对材料低温热电性能的影响。

## 2. 实验

将高纯试剂 Bi 粉 (5N), Sb 粉 (6N) 和 Sn 粉 (5N), 按照化学式  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x(x=0, 1, 2, 3)$  的比例称量后, 放入体积为  $250\text{cm}^3$  的玛瑙罐中, 并放入玛瑙球, 球料比为 20:1。为了避免球磨时材料氧化, 将玛瑙罐用分子泵抽真空。在真空度抽至  $2 \times 10^{-3}\text{Pa}$  时充入高纯 Ar 气 (99.99%)。球磨速度控制为  $350\text{r}/\text{min}$ , 球磨时间为 50h。将球磨后的粉末材料在 1GPa 下压成直径为  $\phi = 13\text{mm}$  的块材。然后将制备好的样品放入真空石英管中烧结, 烧结温度为 473K, 烧结时间为 2h。烧结完成后得到的样品利用 X 射线粉末衍射仪 (XRD) 进行物相分析, 利用扫描电子显微镜 (SEM) 进行断口形貌分析, 利用阿基米德原理测试样品的密度。在 77~300K 的温度范围内分别测试了它们的电导率, Seebeck 系数和热导率, 并根据测量结果计算出材料的功率因子和 ZT 值。其中电导率利用四线法测量, Seebeck 系数利用直流微分法测量, 热导率利用稳态法测量。

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 物相和形貌分析

图 1 为根据不同的化学式比例所制备的  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x(x=0, 1, 2, 3)$  样品的 X 射线衍射谱。通过与 X 射线标准谱进行比对, 发现得到的样品主要是 Bi-Sb 合金的晶相 (空间群  $R\bar{3}m$ ), 没有其它杂质相出现, 这说明 Sn 元素较好的融入到 Bi-Sb 合金中。图 2 为样品的显微形图。从图中可以看到断口有很多细小颗粒组成, 分析表明样品的断裂属于脆性断裂。另外, 在断口上看到许多孔隙。随着掺入 Sn 含量的增加, 孔隙的数目减少, 而且样品的颗粒尺寸也随之减小。表 1 中列出了  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x(x=0, 1, 2, 3)$  样品密度测试结果。从表中可以看出, 块体材料的相对密度均大于 97%。随着掺入 Sn 元素含量的增加, 样品的相对密度有所降低, 这与扫描电镜的测试结果相一致, 是由于掺入 Sn 元素后, 样品的颗粒尺寸降低所引起的。

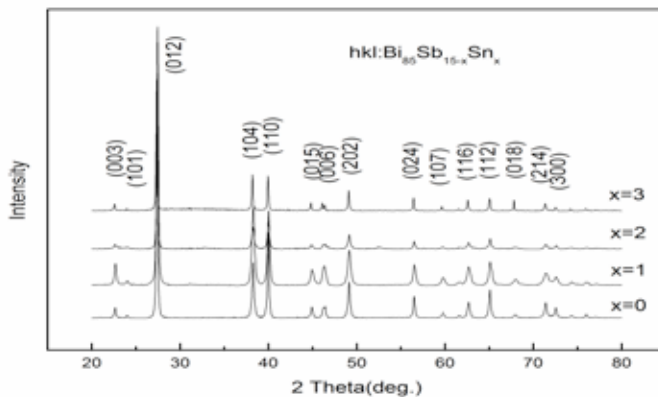


图 1.  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x(x=0, 1, 2, 3)$  样品的 X 射线衍射谱

Fig. 1. XRD patterns of the prepared samples of  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x(x=0, 1, 2, 3)$

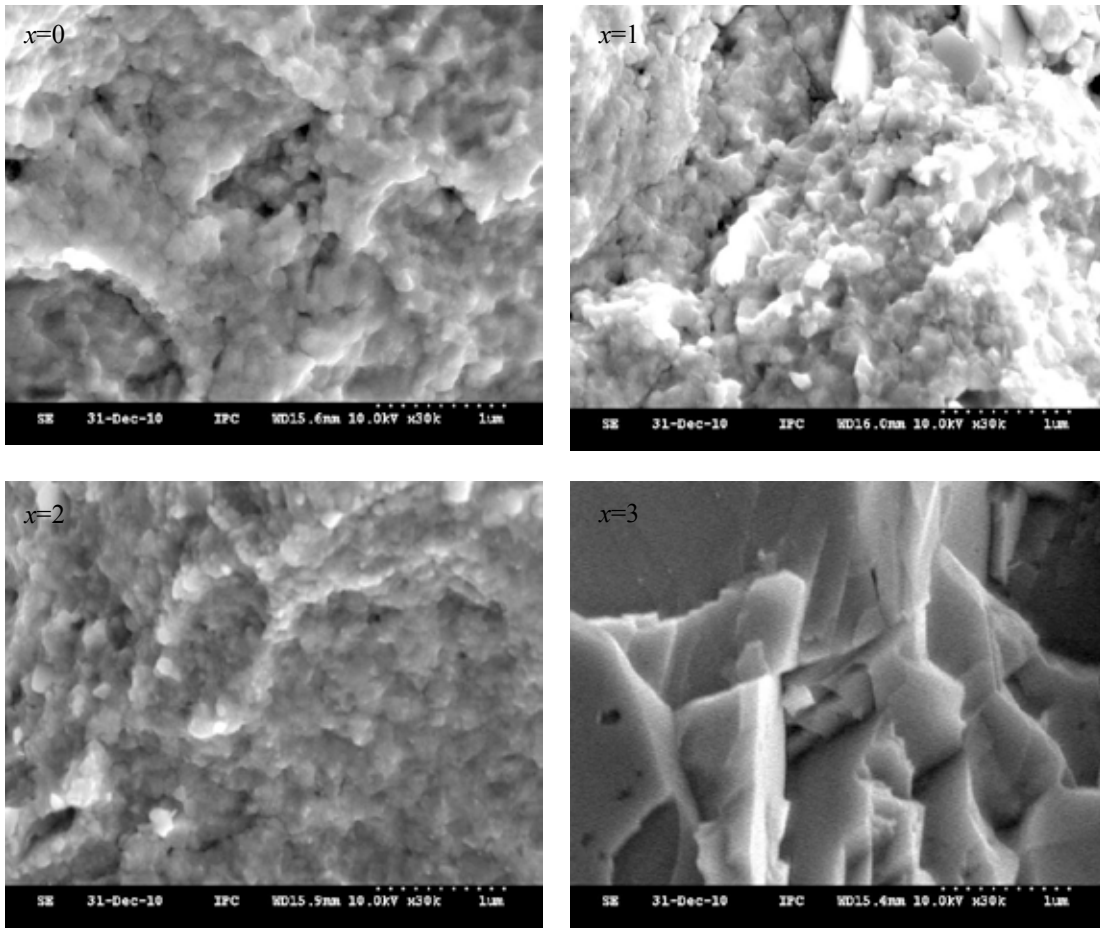


图 2.  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )样品的扫描电镜图

Fig. 2. SEM morphologies of fracture face of the prepared samples of  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )

表 1  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )样品的相对密度

Table 1 The relative density of  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )

摩尔质量分数 $x$	$x=0$	$x=1$	$x=2$	$x=3$
样品密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	9.166	9.141	9.137	9.040
相对密度(%)	98.2	98.1	98.1	97.2

### 3.2. 电导率和Seebeck系数

Sn含量对  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )合金电导率的影响如图3所示。其中  $x=0$  为未掺杂的参照样品。电导率的测试结果和文献中的结果 [14, 15]类似。从图3可以看出,在整个测试温度范围内 (77~300K), 掺有 Sn 的样品电导率随着温度的增加而降低, 具有金属特性, 而未掺杂的样品电导率随温度的增加而增加, 具有半导体特性; 在同一温度下, 掺杂样品的电导率随着 Sn 含量的增加而增加。随着 Sn 含量的增加, 电传输性能的转变可能是由于在 Bi-Sb 合金中掺入 Sn 元素后, 在带隙中形成了杂质能级, 导致 Bi-Sb 合金的禁带宽度变小引起的。当  $x=3$  时, 样品的电导率在 77K 最大, 为  $3.53 \times 10^5 \text{Sm}^{-1}$ 。

我们知道: 对于某一各向同性的材料, 其在零磁场下的电导率可表示为  $\sigma = ne\mu + pev$ , 其中  $n$  和  $p$  分别是电子和空穴的载流子浓度,  $e$  是电子电量,  $\mu$  和  $v$  分别是电子和空穴的迁移率。由此可知, 样品载流子浓度和载流子迁移率的变化会引起电导率的变化。载流子迁移率与散射因子 ( $\gamma$ ) 成反比, 而散射因子一般会随着晶界散射, 缺陷散射, 载流子散射等作用的增强而增加。用 Sn 元素部分替代 Bi-Sb 合金中的 Sb 元素后, 一方面, Sn 元素作为受主, 逐渐使 Bi-Sb 合金成为一种载流子为主的合金; 另一方面, 会在 Bi-Sb 合金中引入缺陷和畸变, 阻碍载流子的运动, 使得样品的迁移率变小。这两方面的共同作用决定了电导率的变化。以  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{14}\text{Sn}_1$  为例, 从室温降至 240 K 的温度范围内, 其电导率逐渐减小, 这主要是由于电子载流子浓度随着温度降低而减少所引起的。在 240 K, 其电导率达到最小值  $8.71 \times 10^4 \text{Sm}^{-1}$ 。随着温度的继续降低, 电导率逐渐增加, 这是由于空穴载流子浓度的增加以及晶体中缺陷和晶界散射减弱引起的。对于 Sn 含量较高的 Bi-Sb 合金, 电导率随温度的增加而减小, 并且电导率与温度近似呈线性关系, 这主要是由于随着温度的升高, 缺陷和晶格振动对载流子的作用增强使得迁移率降低所致。

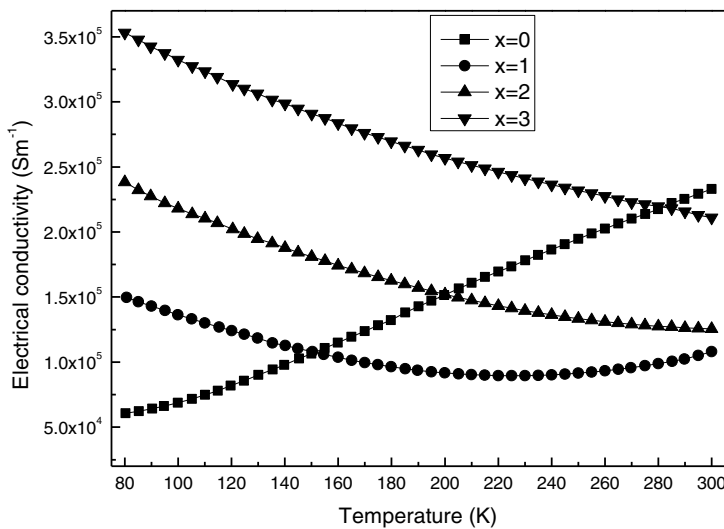


图 3.  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )样品的电导率与温度的关系

Fig. 3. The electrical conductivities as a function of temperature for the samples of  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )

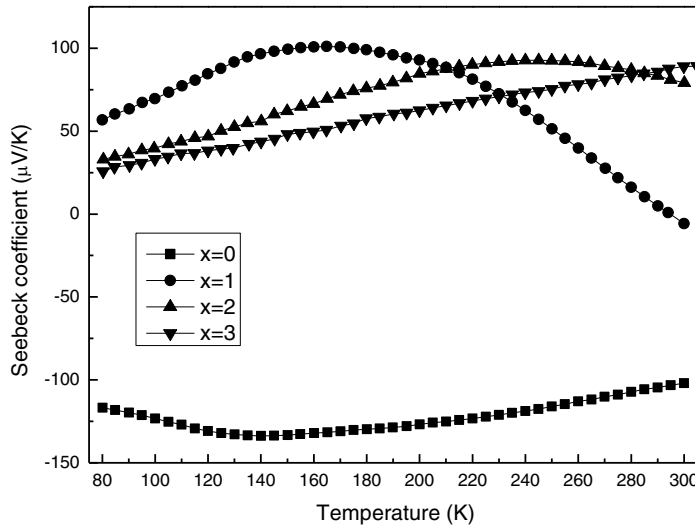


图 4.  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )样品的 Seebeck 系数与温度的关系

Fig. 4. The Seebeck coefficients as a function of temperature for the samples of  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )

图 4 为 Sn 含量对  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )合金 Seebeck 系数的影响。从图中可以看出，随着温度的降低，未掺杂样品的 Seebeck 系数一直为负值，而低掺杂样品 ( $x=1$ ) 的 Seebeck 系数逐渐由负值转变为正值，高掺杂样品 ( $x>1$ ) 的 Seebeck 系数在测试温度范围内均为正值。这表明同一温度下随着掺杂比例的增加，掺杂样品的空穴载流子浓度逐渐大于电子载流子浓度，从而使材料的导电机理逐渐由电子导电转变为空穴导电，材料由 n 型转变为 p 型，这与电导率的测试结果相一致。另外，从图中还可以看出，随着 Sn 含量的增加，Seebeck 系数的极大值逐渐向高温方向移动。

根据材料的 Seebeck 系数公式： $\alpha = \gamma - \ln n$  [16]（其中  $\gamma$  为材料的散射因子， $n$  为材料的载流子浓度）可知，材料的 Seebeck 系数变化与散射因子和载流子浓度的变化有关。用 Sn 元素部分替代 Sb 元素后，会引起材料发生晶格畸变，使材料中点缺陷和晶界数目增加，因此高掺杂样品的 Seebeck 系数随温度升高而增加主要是由于点缺陷和晶界对载流子的散射增强所引起的，而在较高温度下 Seebeck 系数随温度升高而降低可能主要是由于随温度的升高，促使本征激发从而导致载流子浓度迅速增加引起的。对于随着 Sn 含量的增加，材料的 Seebeck 系数极大值向高温方向移动，我们认为这是由于 Sn 含量的增加使材料发生本征激发的温度升高所引起的。

### 3.3. 热导率

图 5 所示为  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )样品的热导率与温度的关系。从图中看出，在测试温度范围内，样品的热导率随着测试温度的升高而增大， $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=1$ )样品在 120 K 附近具有最小热导率，其值为 1.8 W/mK。

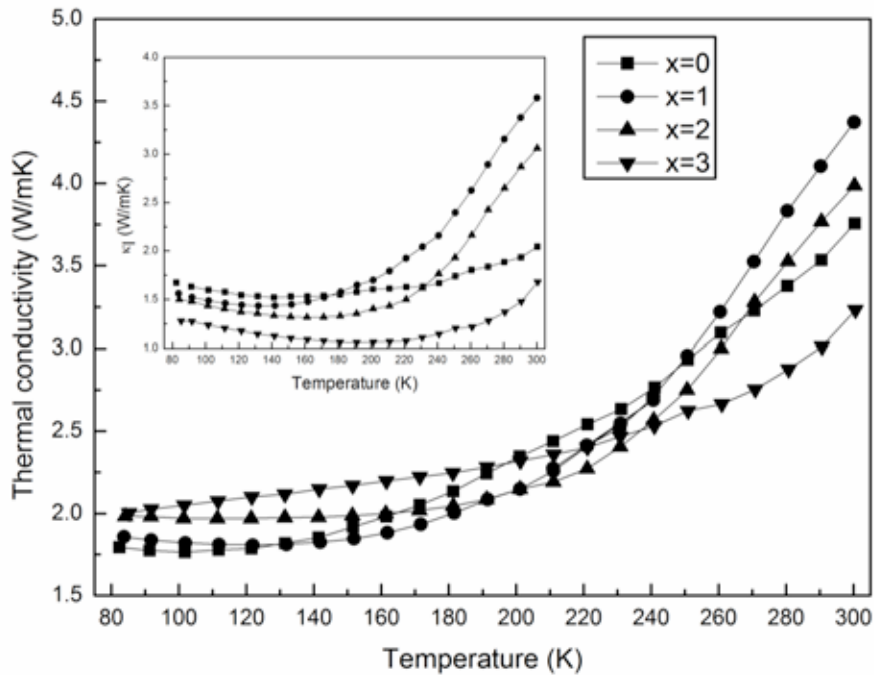


图 5.  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 样品的热导率和晶格热导率（左上角）与温度的关系

Fig. 5. The thermal conductivity and the lattice thermal conductivity (upper left corner) as a function of temperature for the samples of  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ )

材料的热传导过程主要是通过载流子运动和晶格振动实现的。材料的热导率主要由两部分组成，即电子热导率  $\kappa_e$  和晶格热导率  $\kappa_L$ 。材料的电子热导率可以根据 Wiedemann-Franz 定则算出， $\kappa_e = L\sigma T$ ，其中  $L$  为 Lorenz 常数，对于重掺杂样品随温度的变化呈现金属的导电特性，所以在这里  $L$  取值为  $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ 。将热导率减去电子热导率得到晶格热导率  $\kappa_L$  的值，如图 5 左上角所示。我们知道，在低温下 Bi-Sb 合金的热导率大小主要由晶格热导率决定[17, 18]。我们发现：样品中掺入 Sn 元素以后，其晶格热导率比未掺杂的样品晶格热导率在较低的温度下有所降低。我们认为这是由于 Sn 元素部分替代 Sb 元素后，在合金中产生晶格畸变，使材料中点缺陷和晶界增加使得声子散射增强，从而导致晶格热导率降低。另外从图中还可以注意到当温度  $T < 190 \text{ K}$  时，晶格热导率随温度的升高而降低，这可能主要是由于声子-声子散射和掺杂后电子-声子散射的共同作用引起的。在  $200 \text{ K}$  以上的温度，晶格热导率随温度迅速增加，这可能是由于电子-空穴对双极性扩散的影响所致，该结果与文献[19]中的结果类似。

### 3.4. 功率因子和热电优值

根据电导率，Seebeck 系数和热导率的测试结果，计算得到  $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0, 1, 2, 3$ ) 样品的功率因子 ( $\alpha^2\sigma$ ) 以及热电优值 ( $ZT$ ) 与温度的关系，如图 6(a) 和 6(b) 所示。由图可知，功率因子  $ZT$  的变化与  $|\alpha|$  的变化趋势基本一致。掺入 Sn 元素的样品中， $\text{Bi}_{85}\text{Sb}_{15-x}\text{Sn}_x$  ( $x=3$ ) 样品具有最高的功率因子和  $ZT$  值，分别为  $1.67 \times 10^{-3} \text{ W}/(\text{mK}^2)$  和 0.15，均出现在  $300 \text{ K}$ 。在  $200 \text{ K}$  附近，我们得到的最大  $ZT$  值为 0.1，与先前文献中运用直融、淬火、退火制备掺 Sn 的样品[14]相比，运用无压烧结方法制备的样品  $ZT$  值略高，究其原因，是由于热导率的降低导致的。

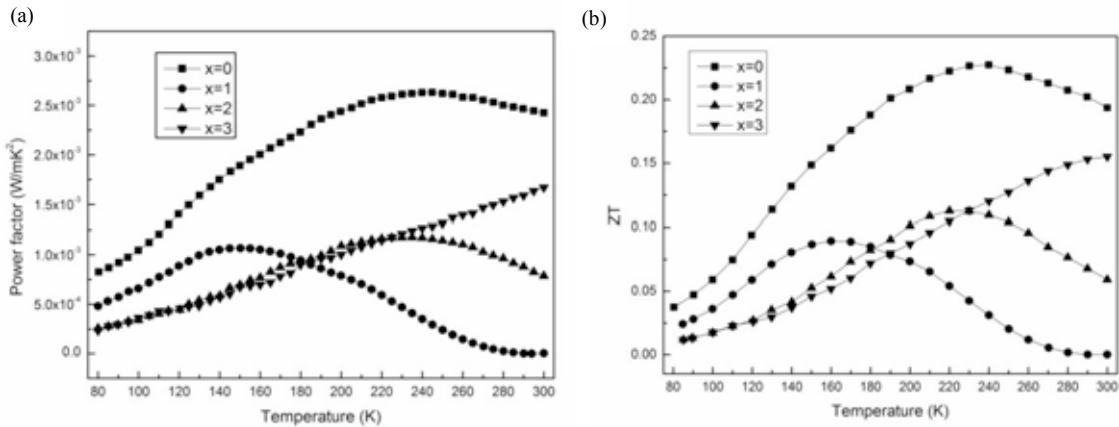


图 6(a). Bi<sub>85</sub>Sb<sub>15-x</sub>Sn<sub>x</sub> (x=0, 1, 2, 3)样品的功率因子与温度的关系; (b) Bi<sub>85</sub>Sb<sub>15-x</sub>Sn<sub>x</sub> (x=0, 1, 2, 3)样品的热电优值与温度的关系

Fig. 6(a). The power factor as a function of temperature for the samples of Bi<sub>85</sub>Sb<sub>15-x</sub>Sn<sub>x</sub> (x=0, 1, 2, 3); (b). The value of ZT as a function of temperature for the samples of Bi<sub>85</sub>Sb<sub>15-x</sub>Sn<sub>x</sub> (x=0, 1, 2, 3)

#### 4. 结论

本文采用机械合金化和无压烧结相结合的方法制备了 Bi<sub>85</sub>Sb<sub>15-x</sub>Sn<sub>x</sub> (x=0, 1, 2, 3)合金样品。在 77~300K 温区分别测试了它们的热电性能, 结果表明掺入 Sn 元素后样品逐渐由 n 型导电机制转变为 p 型导电机制。随着 Sn 含量的增加, 样品的电导率逐渐由半导体特性转变为金属特性。实验得到的最大功率因子为  $1.67 \times 10^{-3} \text{W/mK}^2$ , 最高的 ZT 值为 0.15 (300 K)。与文献中运用直融、淬火、退火制备掺 Sn 的样品[14]相比, 运用无压烧结方法制备的样品 ZT 值略高, 原因是由于较低的热导率所致。

#### 致谢

本文受国家自然科学基金(批准号: 50802101)的资助。

#### References

- [1] Poudel B, Hao Q, Ma Y, Lan YC, Minnich A, Yu B, et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. *Sci* 2008; **320**(5876):634-8.
- [2] Chung DY, Hogan TP, Rocci-Lane M, Brazis P, Ireland JR, Kannewurf CR, et al. A new thermoelectric material: CsBi<sub>4</sub>Te<sub>6</sub>. *Am Chem Soc* 2004; **126**(20):6414-28.
- [3] Hsu KF, Loo S, Guo F, Chen W, Dyck JS, Uher C, et al. Cubic AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub>: Bulk thermoelectric materials with high figure of merit. *Sci* 2004; **303**(5659):818-21.
- [4] Zhou M, Li JF, Kita T. Nanostructured AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>m+2</sub> System Bulk Materials with Enhanced Thermoelectric Performance. *Am Chem Soc* 2008; 1304527-32.
- [5] Xu Y, Xu G, Ge C. Improvement in thermoelectric properties of n-type Si<sub>95</sub>Ge<sub>5</sub> alloys by heavy multi-dopants. *Script Mater* 2008; **58**(12):1070-3.
- [6] Terasaki I, Sasago Y, Uchinokura K. Large thermoelectric power of NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals. *Phys Rev. B* 1997; **56**(20):R12685-R7.



- [7] Kleinke H. New bulk Materials for Thermoelectric Power Generation: Clathrates and Complex Antimonides. *Chem Mater* 2010;**22**(3):604-11.
- [8] Huang XY, Xu Z, Chen LD. New Thermoelectric Materials with Half-Heusler Structure. *Journal of Inorganic Materials* 2004;**19**(1):25-30.
- [9] Zhong GX, Semiconductor cooling device and its application. Beijing: Science Press; 1991.
- [10] Lenoir B, Cassart M, Michenaud J, Scherrer H, Scherrer S. Transport properties of Bi-rich Bi-Sb alloys. *Phys. Chem. Solids* 1996;**57**(1):89-99.
- [11] Smith GE, Wolfe R. Thermoelectric properties of bismuth-antimony alloys. *Appl Phys* 1962;33841-6.
- [12] Cho S, Divenere A, Wong GK, Ketterson JB, Meyer JR. Thermoelectric transport properties of n-doped and p-doped  $\text{Bi}_{0.91}\text{Sb}_{0.09}$  alloy thin films. *Appl Phys* 1999;**85**(7):3655-60.
- [13] Snyder G, Toberer E. Complex thermoelectric materials. *Nat Materials* 2008;**7**(2):105-14.
- [14] Hor Y, Cava R. Thermoelectric properties of Sn-doped Bi-Sb. *Alloys Compd* 2009;**479**(1-2):368-71.
- [15] Noguchi H, Kitagawa H, Kiyabu T, Hasezaki K, Noda Y. Low temperature thermoelectric properties of Pb- or Sn-doped Bi-Sb alloys. *Phys. Chem Solids* 2007;**68**(1):91-5.
- [16] K.Uemura, I.Nishida, Nikkan-Kogyo. Thermoelectric Semiconductors and Their Applications. Tokyo, Japan: Nikkan-Kogyo Shinbun Press; 1988.
- [17] Uher C, Goldsmid HJ. Separation of the electronic and lattice thermal conductivities in Bi crystals. *Phys Status Solidi (b)* 1974;**65**(2):765-72.
- [18] Gallo CF, Chandrasekhar BS, Sutter PH. Transport properties of bismuth single crystals. *Appl Phys* 1963;**34**(1):144-52.
- [19] Cui JL, Xue HF, Xiu WJ, Mao LD, Ying PZ, Jiang L. Crystal structure analysis and thermoelectric properties of p-type pseudo-binary  $(\text{Al}_2\text{Te}_3)_x(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{1-x}$  ( $x = 0 \sim 0.2$ ) alloys prepared by spark plasma sintering. *Alloys Compd* 2008;**460**(1-2):426-31.