

## 快速急冷法对 $\beta$ - $Zn_{4+x}Sb_3$ 材料热电及力学性能的影响

戚德奎, 鄢永高, 李 涵, 唐新峰

(武汉理工大学 材料复合新技术国家重点实验室, 武汉 430070)

**摘 要:**  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  是一种重要的中温热电材料, 但其较差的力学强度和可加工性限制了其实际应用. 本文采用熔体旋用法结合放电等离子烧结技术快速制备了一系列具有高热电性能和高力学强度的 $\beta$ - $Zn_{4+x}Sb_3$  块体材料. 通过调节 Zn 的含量, 优化了其热电性能, 随着 Zn 含量的增加, 电导率增大, Seebeck 系数有所下降, 热导率增加. 在 700K 时,  $Zn_{4.32}Sb_3$  样品的  $ZT$  值达到 1.13, 相比熔融法制备的样品提高了约 40%. 该制备方法所得到的样品具有极高的抗压强度, 与熔融法制备的样品相比较, 所有样品的抗压强度均提高了一倍以上, 这种高热电性能和高力学强度的 $\beta$ - $Zn_{4+x}Sb_3$  块体材料具有很好的应用前景.

**关 键 词:**  $\beta$ - $Zn_{4+x}Sb_3$ ; 纳米微结构; 热电性能; 抗压强度

中图分类号: TB34

文献标识码: A

## Effects of Rapid Solidification Method on Thermoelectric and Mechanical Properties of $\beta$ - $Zn_{4+x}Sb_3$ Materials

QI De-Kui, YAN Yong-Gao, LI Han, TANG Xin-Feng

(State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

**Abstract:**  $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  is one of the most important thermoelectric materials in the intermediate temperature range, while the poor mechanical properties limit its commercial application. A series of  $\beta$ - $Zn_{4+x}Sb_3$  bulk materials with high thermoelectric performance and high mechanical properties were fabricated by a melt spinning (MS) technique followed by a quick spark plasma sintering (SPS) procedure. By adjusting the stoichiometric ratio of Zn and Sb, we optimize the thermoelectric performance of this series of bulk materials. With increasing the amount of Zn, electrical and thermal conductivities of the sample increase, and the Seebeck coefficient declines. The  $ZT_{max}$  is 1.13 at 700K for the  $Zn_{4.32}Sb_3$  sample, compared with the M-ingot sample it increases by 47% at the same temperature. The samples prepared by MS-SPS method have much better mechanical properties compared with the samples prepared by traditional melting and SPS method. The pressive strength of MS-SPS samples was nearly twice of that of the sample prepared by melting method. This kind of high performance and high mechanical strength  $\beta$ - $Zn_{4+x}Sb_3$  bulk material has great potential for commercial application.

**Key words:**  $\beta$ - $Zn_{4+x}Sb_3$ ; nanostructure; thermoelectric performance; mechanical property

近年来, 由于能源危机与环境问题的日益严重, 能够实现热能和电能相互转换的高性能中温热电材料的研究引起了人们的极大关注. 热电材料的转换效率与热电性能指数  $ZT$  值有关,  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , 其中  $\alpha$

为 Seebeck 系数,  $\sigma$  为电导率,  $\kappa$  为热导率,  $T$  为绝对温度. 材料的  $ZT$  值越高, 转换效率就越高.

$Zn_4Sb_3$  具有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三种晶型, 分别在 263K 以下、263~765K、765K 以上温度稳定存在, 其中

收稿日期: 2009-10-14, 收到修改稿日期: 2009-12-30

基金项目: 国家 973 计划项目(2007CB607501)

作者简介: 戚德奎(1985-), 男, 硕士研究生. 通讯联系人: 唐新峰, 教授. E-mail: tangxf@whut.edu.cn

$\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  是 p 型化合物半导体, 属于六方晶系, R3C 空间群, 每个晶胞内有 66 个原子<sup>[1-4]</sup>.  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  具有非常低的热导率和较好的电性能, 其室温晶格热导率仅为  $0.65\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ , 因此,  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  被认为是热电性能较好且具有良好应用前景的中温热电材料之一<sup>[5]</sup>.

Caillat 等<sup>[6]</sup>报道的用热压法制备  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  在  $673\text{K}$  时  $ZT$  值达 1.3, 为近年来该体系报道的最好性能. 但如前所述, 由于  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  有三种晶型, 在  $765\text{K}$  时会发生  $\gamma$ - $\beta$  的相转变<sup>[7-9]</sup>, 由于两相的热膨胀系数存在差异, 会导致制备的块体材料中存在大量的微裂纹, 使其具有极差的力学强度和可加工性能, 严重限制了该材料的实际应用. 因此, 制备具有较高  $ZT$  值的同时具有较好力学性能和可加工性能的  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  块体材料, 对于其实际应用具有重要意义.

目前, 人们制备  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  的方法主要是真空熔融热压法<sup>[10-13]</sup>, 该方法的优点是较易得到块体无裂纹材料, 但是由于热压过程中 Zn 元素的挥发很难得到单相材料; 另外, 也有人尝试采用机械合金化以及固相合成的方法来合成  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ <sup>[14]</sup>, 并未得到很好的结果; Pedersen 等研究了区熔法制备的  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  热稳定性<sup>[15]</sup>, 认为与传统的熔融法相比, 区熔法制备的  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  具有更好的热稳定性, 但却没有进行热电性能的研究.

本文采用一种新型的熔体旋甩 (Melt Spinning 简称 MS) 结合放电等离子烧结 (Spark Plasma Sintering 简称 SPS) 技术制备了具有纳米微结构的  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  块体材料. 一方面通过微调 Zn 的含量, 探索了初始元素组成对最终块体产物相组成的影响, 并研究其对热电性能的影响; 同时, 由于 MS-SPS 技术制备的块体材料具有精细的纳米微结构, 利用晶粒细化作用可以提高其力学强度, 得到具有高热电性能和高力学强度的块体材料.

## 1 实验

起始原料采用高纯的 Zn 粒 (99.999%) 和 Sb 粒 (99.9999%), 按  $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$  化学计量比称量 ( $x$  取 0~0.40), 将原料混合均匀后放于石英管中, 真空密封, 将石英管置于熔融炉中 2h 升到  $1023\text{K}$ , 保温 3h 后缓冷至室温得到母合金, 其密度为  $6.32\text{g}/\text{cm}^3$ , 为理论密度的 99.4%. 然后将母合金置于底部带有  $0.5\text{mm}$  孔径喷嘴的石英管中, 在氩气氛的保护下, 高频感应熔融, 而后在  $0.02\text{MPa}$  的喷气压力下将熔体喷射到高速旋转的铜辊表面制得薄带, 铜辊线速度为  $40\text{m}/\text{s}$ . 将薄带产物研磨均匀后, 采用 SPS 技术

烧结 10min 得到致密的块体材料 (致密度均大于 97%).

样品的相组成通过 X 射线衍射 (XRD) (PANalytical:  $\chi'$  Pert PRO,  $\text{CuK}\alpha$ ) 确定; 样品的微观形貌通过场发射扫描电镜 (FESEM) (Sirion 200 FESEM) 进行表征; 块体材料的密度根据阿基米德法测定; 块体材料的电导率 ( $\sigma$ ) 和 Seebeck 系数 ( $\alpha$ ) 是在 ZEM-1 型热电性能测试仪上同时测量的,  $\sigma$  采用四电极法测量,  $\alpha$  则根据在不同温差下测得的温差电势 ( $\Delta E$ ) 并用公式  $\alpha = \Delta E / \Delta T$  计算得到; 热导率 ( $\kappa$ ) 通过热扩散系数 ( $D$ )、热容 ( $C_p$ ) 和密度 ( $d$ ) 使用公式  $\kappa = DC_p d$  得到,  $D$  采用激光热导仪 (Netzsch LFA-457) 测得,  $C_p$  使用差式扫描量热仪 (TA Instruments Q20) 测得. 测试的温度范围为  $300\sim 700\text{K}$ . 块体材料的抗压强度测试使用 Instron 5882 电子万能材料试验机测试, 样品采用尺寸为  $6\text{mm}\times 3\text{mm}\times 3\text{mm}$  的条形柱体, 数据采用 5 个样品的平均值.

## 2 结果和讨论

### 2.1 相组成和微结构

图 1 所示为 MS-SPS 法制备  $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$  块体材料 XRD 图谱. 由图中可以看出, 当按  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  化学计量比或 Zn 略微过量进行反应时, 由于制备过程中 Zn 的大量挥发, 最终制备得到的块体样品均为 ZnSb 和  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  两相的混合物; 而当  $x=0.16\sim 0.24$  时制备的样品, 多余的 Zn 补偿了制备过程中 Zn 的挥发, 最终都得到了很好的单相产物  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ ; 而随着 Zn 含量的继续增加, 在制得块体样品的 XRD 图谱中出现了 Zn 的峰.

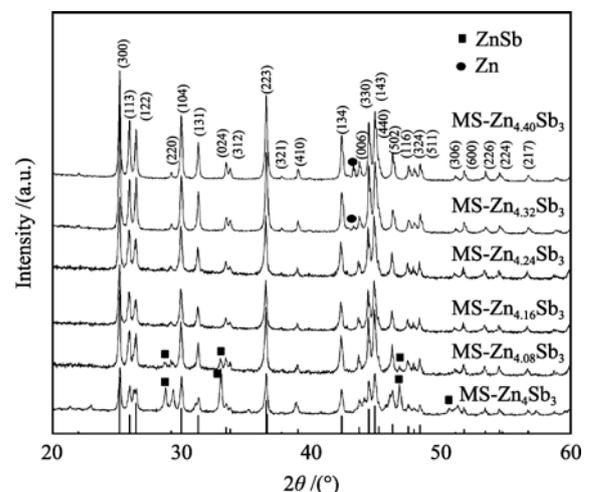


图1 MS-SPS法制备  $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$  块体材料的 XRD 图谱  
Fig. 1 XRD patterns of  $\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$  bulk materials prepared by MS-SPS method

为研究 MS-SPS 制备技术对所得块体材料热电性能以及力学性能的影响, 本课题组研究了不同制备方法对块体样品微观结构的影响, 如图 2 所示, 其中图(a)、(b)为 MS-SPS 技术制备的  $Zn_{4.32}Sb_3$  样品, (c)为熔融法制备的单相  $Zn_4Sb_3$  材料. 从图 2(a)中可以看出, MS-SPS 法制备得到的块体材料致密, 无孔洞和微裂纹; 由局部放大的照片可以看出, 过量的 Zn 作为纳米第二相均匀的分布在块体断面处, 尺寸大小约为 50~100nm, 如图 2(b)所示. 这主要是由于在 MS 过程中, 冷却速率极大, 熔体在极短时间内冷却凝固成薄带状产物, 薄带产物保留了熔体产物的特性, 纳米 Zn 第二相均匀分布在薄带产物中, 在冷却过程中来不及长大而形成纳米晶, 这种纳米晶在随后的 SPS 烧结过程中被保留下来, 形成如图所示的纳米复合结构, 而这种纳米复合结构将对材料的热电传输特性和力学性能产生极大的影响; 由图 2(c)可以看出, 熔融法制备的样品晶粒尺寸很大, 这是由于熔融态样品在缓冷过程中晶粒可以充分生长, 所形成的晶粒较为完整, 这种不同的制备方法所形成的不同样品微结构必然会对样品的热电性能产生重大影响.

### 2.2 热电传输特性

图 3 所示为 MS-SPS 法制备  $Zn_{4+x}Sb_3$  块体材料以及直接熔融法制备单相 $\beta$ - $Zn_4Sb_3$  的电性能随温度的变化关系. 如图 3(a)所示, 在 300~700K 温度区间内, 所有样品均表现出金属传导特性, 随着温度的升高电导率下降.  $x < 0.16$  的样品在低温区间相比其它样品具有极高的电导率, 这主要是由于这两个样品中均含有 ZnSb 相, ZnSb 为金属传导特性, 具有极高的电导率. 当  $x > 0.16$  时, 样品的电性能展示了良好的规律性, 随着 Zn 含量的增加, 样品的电导率逐步增大, 这主要是由于随着 Zn 含量的增多, 在块体材料中形成弥散分布的金属相第二相, 而金属第二相可以有效地提高材料的电导率; 另外, 与直接熔融法制备的样品相比较, MS-SPS 法制备的样品具有相对较低的电导率, 这主要是因为熔融法制备的样品结晶更加完好, 而 MS-SPS 样品中包含大量纳米晶粒与缺陷, 增加了对载流子的散射, 从而导致电导率的降低.

图 3(b)为样品的 Seebeck 系数随温度的变化关系, 由图可知, 所有样品的 Seebeck 系数均为正值,

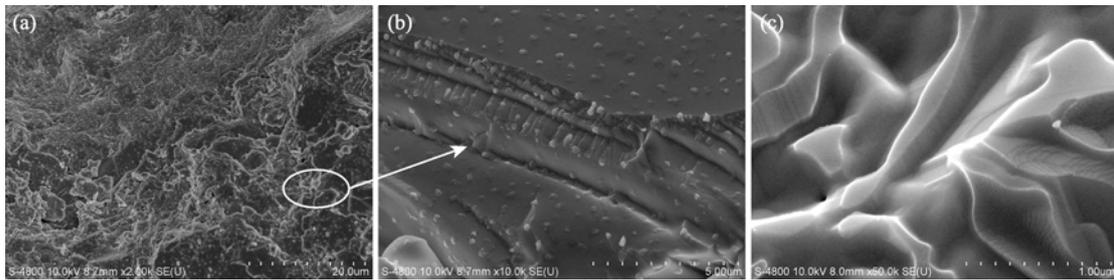


图2 MS-SPS法与熔融法制备块体材料的断面FESEM照片

Fig. 2 FESEM pictures of fracture surface of bulk material prepared by(a)(b) MS-SPS methods and (c) melting method

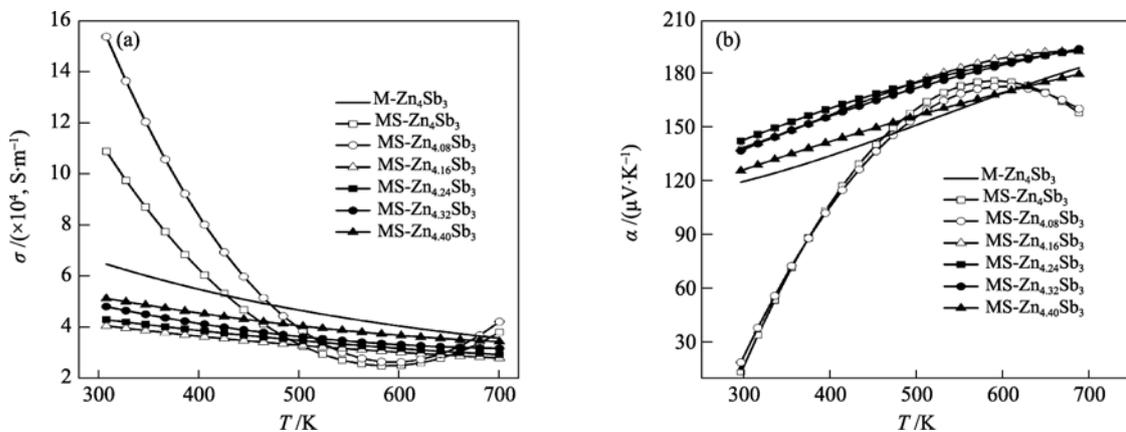


图3 MS-SPS 法以及熔融法制备块体材料电性能随温度的变化关系

Fig. 3 Temperature dependences of electric transport properties for bulk materials prepared by MS-SPS and melting methods (a) Electrical conductivity; (b) Seebeck coefficient

表现为 p 型传导, 且随温度升高 Seebeck 系数几乎呈线性增加. 含有 ZnSb 第二相的样品在低温时具有较低的 Seebeck 系数, 随温度升高出现较大的波动; 对于单相的以及含有 Zn 第二相的样品, 其 Seebeck 系数变化规律一致, 且随 Zn 含量增加而略有减小; 另外, 与直接熔融法制备的样品相比, MS-SPS 法制备的样品具有较高的 Seebeck 系数.

图 4 是 MS-SPS 法以及熔融法制备块体材料的功率因子随温度的变化关系. 从图 4 中可以看出, 随着  $Zn_{4+x}Sb_3$  块体材料中 Zn 含量的增加, 块体材料的功率因子具有显著的提高,  $x=0, 0.08$  的样品具有相对较低的功率因子, 主要是因为材料中含有大量 ZnSb 相而导致材料具有较低 Seebeck 系数造成的; MS-SPS 样品由于电导率较低, 其功率因子均比直接熔融法制备的样品低.

材料热导率随温度的变化关系如图 5 所示. 由图可知, MS 法制备的样品在整个温度区间均具有极低的热导率, 且随 Zn 含量的增加热导率略有提高, 单相的  $\beta-Zn_4Sb_3$  的热导率在 700K 时仅有  $0.68W/(m \cdot K)$ , 相比利用直接熔融法制备的样品, 热导率降低十分显著, 在 700K 温度时, MS-SPS 法制备的单相  $Zn_4Sb_3$  样品与熔融法制备的单相样品相比下降了 40%左右, 这主要是由于在这种 MS-SPS 技术制备的块体材料中引入了大量的纳米结构, 从而大大增加了声子散射, 减小了声子的平均自由程, 使热导率的大幅降低; 对于  $x=0, 0.08$  的样品在低温时具有很高的热导率, 而随温度升高热导率先降低后升高, 在 550K 温度附近具有极低的热导率, 这主要是由于这两个样品均为多相的组成, 含有大量的 ZnSb 金属相, 样品在低温时具有较高的电导率从而

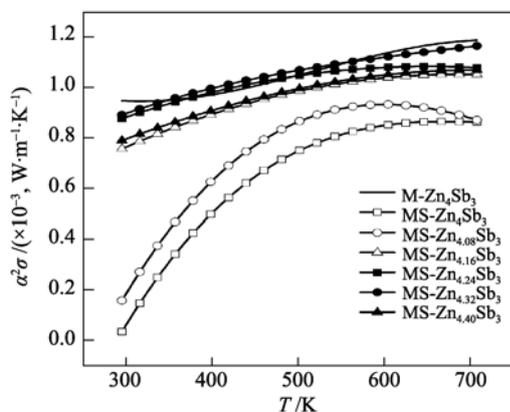


图 4 MS-SPS法以及熔融法制备块体材料的功率因子随温度的变化关系

Fig. 4 Temperature dependences of power factor for bulk materials prepared by MS-SPS and melting methods

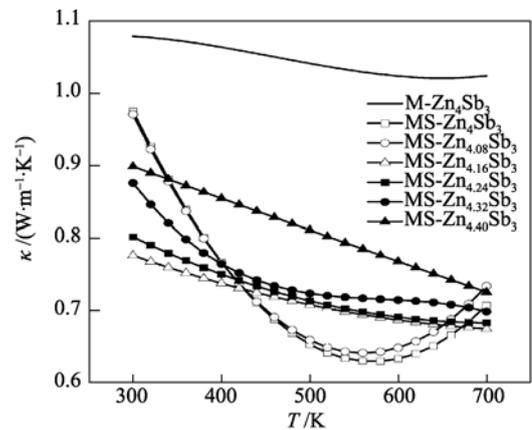


图 5 MS-SPS 法以及熔融法制备块体材料的热导率随温度的变化关系

Fig. 5 Temperature dependences of thermal conductivity for bulk materials prepared by MS-SPS and melting methods

使其具有较高的电子热导率, 而 ZnSb 相在高温不稳定<sup>[9,16]</sup>, 会发生分解反应影响测试的准确性, 导致在 550K 附近出现热导率的极值.

根据材料的实测电导率、Seebeck 系数、热导率, 按  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$  式计算了样品的无量纲热电优值  $ZT$ , 如图 6 所示. 从图 6 中可以看出: 相比熔融法制备的样品, MS-SPS 法制备的样品均具有较高的热电优值  $ZT$ ; 含有 ZnSb 杂相的样品具有相对较差的  $ZT$  值, 这与文献所报道的相一致<sup>[12]</sup>, 这主要是由于 ZnSb 相具有较高的热导率和低的 Seebeck 系数造成的; 对于  $x > 0.16$  的样品均展示了良好的热电优值  $ZT$ , 在 700K 时  $ZT$  均达到 1.0 以上, 其中  $Zn_{4.32}Sb_3$  样品具有最高的  $ZT$  值, 在 700K 时达到 1.13, 相比熔融法制备的单相样品提高了约 45%.

### 2.3 力学性能

具有商业化应用前景的  $\beta-Zn_4Sb_3$  不仅应具有良

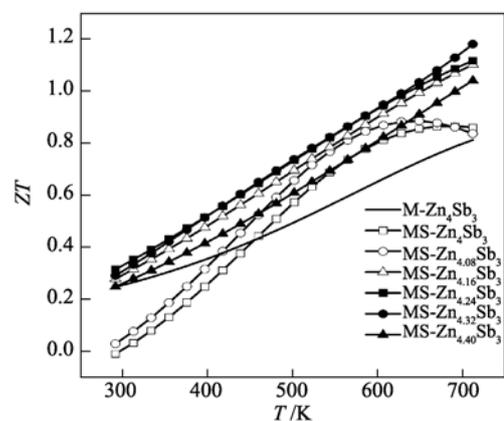


图 6 MS-SPS法以及熔融法制备块体材料的无量纲热电优值  $ZT$  随温度的变化关系

Fig. 6 Temperature dependences of  $ZT$  values for bulk materials prepared by MS-SPS and melting methods

好的热电性能, 高的机械强度以及可加工性也同样重要. 因此, 对所制备的样品进行了抗压强度测试, 其结果如图 7 所示. 对于熔融法制备的 $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$ 块体材料来说, 由于在降温过程中不可避免地发生 $\gamma\text{-}\beta$ 相转变, 导致样品中会产生大量的微裂纹, 从而导致样品具有较差的机械强度, 平均抗压强度仅为 147.6MPa; 而 MS 结合 SPS 烧结法制备的样品, 抗压强度得到了很大的提高, 由图 7 可以看出, MS-SPS 样品的平均抗压强度均达到了 300MPa 左右, 相比熔融缓冷法制备的样品, 提高了一倍以上.

结合图 2 的 FESEM 照片可知, MS-SPS 样品晶粒尺寸较小, 样品致密无裂纹, 断面形貌与熔融法制备样品的断面形貌存在明显差异. 由 Orowan 关系式 $\sigma = kd^{-1/2}$ (其中 $\sigma$ 为材料的强度,  $k$ 为材料常数,  $d$ 为材料的晶粒尺寸)可知, 脆性材料的强度与其晶粒尺寸呈反比关系, 晶粒尺寸越小, 其强度越大<sup>[17]</sup>, 因此 MS-SPS 技术制备的样品抗压强度相比熔融缓冷以及熔融 SPS 方法得到了极大的提高; 另外, 由图 7 可以看出, 对于 MS-SPS 技术制备的样品来说, 随着 Zn 含量的增加, 样品的抗压强度得到了提高, 这主要是因为脆性材料中加入金属相的第二相以后, 在受到外加压力情况下, 金属第二相会发生塑性变形来吸收弹性应变能的释放量, 从而增加了断裂表面能, 改善了脆性材料的强度.

### 3 结论

尝试采用熔体旋甩(MS)结合放电等离子烧结 (SPS)方法制备了具有纳米结构的 $\beta\text{-Zn}_{4+x}\text{Sb}_3$ 致密块体材料, 研究了熔体冷却速率对材料微结构、热电传输特性及力学性能的影响规律, 得到如下结论:

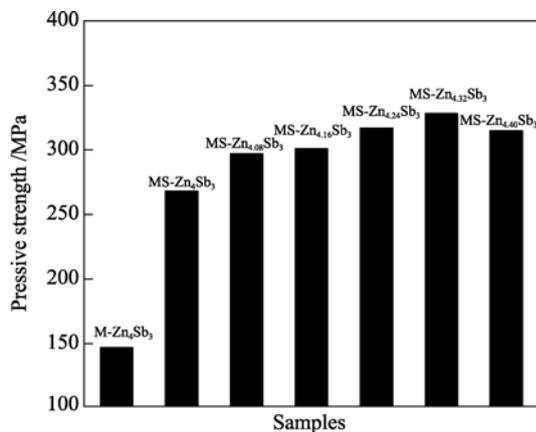


图7 MS-SPS法以及熔融法制备块体材料的抗压强度比较  
Fig. 7 The pressive strength of bulk materials prepared by MS-SPS and melting methods

1) 在 MS-SPS 制备过程中, 过量 Zn 可以有效地弥补制备过程中 Zn 的挥发, 且 MS-SPS 技术制备的样品具有独特的微结构, 样品致密无裂纹; 过量的 Zn 在  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  基体上形成弥散分布的金属态第二相, 其晶粒尺寸约为 50~100nm.

2) MS-SPS 技术制备的样品均展示了良好的热电传输特性, 略微过量的 Zn 可以有效地改善材料的电传输特性,  $\text{Zn}_{4.32}\text{Sb}_3$  样品具有最好的热电优值  $ZT$ , 在 700K 时达到了 1.13.

3) MS-SPS 样品与熔融法以及熔融 SPS 法制备的样品相比, 抗压强度得到了极大的提高, 平均抗压强度均达到了 300MPa 左右, 相比熔融法制备的样品提高了 1 倍以上, 而且随着 Zn 含量的增加, 抗压强度有一定的提高.

### 参考文献:

- [1] Tapiero M, Tarabichi S, Gies J G, *et al.* Preparation and characterization of  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ . *Sol. Energ. Mater.*, 1985, **12(4)**: 257-274.
- [2] Snyder G J, Christensen M, Nishibori E, *et al.* Disordered zinc in  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  with phonon-glass and electron-crystal thermoelectric properties. *Nat. Mater.*, 2004, **3(7)**: 458-463.
- [3] Cargnoni F, Nishibori E, Rabiller P, *et al.* Interstitial Zn atoms do the trick in thermoelectric zinc antimonide,  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ : a combined maximum entropy method X-ray electron density and Ab initio electronic structure study. *Chem. Eur. J.*, 2004, **10(16)**: 3861-3870.
- [4] Bhattacharya S, Hermann R P, Keppens V, *et al.* Effect of disorder on the thermal transport and elastic properties in thermoelectric  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ . *Phys. Rev. B*, 2006, **74(13)**: 134108-1-5.
- [5] Nolas G S, Poon J, Kanatzidis M G. Theme article-recent developments in bulk thermoelectric materials. *MRS Bull.*, **2006**, **31**: 199-205.
- [6] Caillat T, Fleurial J, Borshchevsky A. Preparation and thermoelectric properties of semiconducting  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ . *J. Phys. Chem. Solids*, 1997, **58(7)**: 1119-1125.
- [7] Izard V, Record M C, Tedenac J C, *et al.* Discussion on the stability of the antimony-zinc binary phases. *Calphad*, 2001, **25(4)**: 567-581.
- [8] Record M C, Izard V, Bulanova M, *et al.* Phase transformations in the Zn-Cd-Sb system. *Intermetallics*, 2003, **11(11/12)**: 1189-1194.
- [9] Mozharivskiy Y, Pecharsky A O, Bud'ko S, *et al.* A promising thermoelectric material:  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  or  $\text{Zn}_{6-9}\text{Sb}_5$ . Its composition, structure, stability, and polymorphs. Structure and stability of  $\text{Zn}_{1-9}\text{Sb}$ . *Chem. Mater.*, 2004, **16(8)**: 1580-1589.
- [10] Ueno K, Yamamoto A, Noguchi T, *et al.* Optimization of hot-press conditions of  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  for high thermoelectric performance: I. physical properties and thermoelectric performance. *J. Alloys Compd.*, 2004, **384(1/2)**: 254-260.
- [11] Zhang L T, Tsutsumi M, Ito K, *et al.* Effects of ZnSb and Zn inclu-

- sions on the thermoelectric properties of  $\beta$ - $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ . *J. Alloys Compd.*, 2003, **358(1/2)**: 252–256.
- [12] Ur S C, Nash P, Kim I H. Solid-state syntheses and properties of  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  thermoelectric materials *J. Alloys Compd.*, 2003, **361(1/2)**: 84–91.
- [13] Ur S C, Nash P, Kim I H. Mechanical alloying and thermoelectric properties of  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ . *J. Mater. Sci.*, 2003, 38(17): 3553–3558.
- [14] Izard V, Record M C, Tedenac J C. Mechanical alloying of a new promising thermoelectric material,  $\text{Sb}_3\text{Zn}_4$ . *J. Alloys Compd.*, 2002, **345(1/2)**: 257–264.
- [15] Pedersen B L, Iversen B B. Thermally stable thermoelectric  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  by zone-melting synthesis. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, **92(16)**: 161907–1–3.
- [16] Nakamoto G, Kinoshita K, Kurisu M. Thermal expansion anomalies at high temperatures near stoichiometric  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  composition. *J. Alloys Compd.*, 2007, **436(1/2)**: 65–68.
- [17] 关振铎, 张中太, 焦金生. 无机材料物理性能. 北京: 清华大学出版社, 2004: **81**.