

일방향응고된 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$ 공정합금의 열전특성

박 창 근 · 민 병 규 · 이 동 회

연세대학교 공과대학 금속공학과

Thermoelectric Properties of Unidirectionally Solidified $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$ Eutectic Alloys

Chang-Geun PARK, Byoung-Gue MIN and Dong-Hi LEE

Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749

초 록 Bi_2Te_3 와 PbTe 의 혼합물에서 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$ 의 공정조직이 형성됨을 이용, 제2상의 미세 조직 제어로 열전도도의 감소에 따른 성능지수 향상을 목적으로 여러 조건에서 제조된 n-type (Bi, Pb)-Te계 공정조성 일방향 응고재의 열전특성을 조사하였다.

일방향응고시 공정상 PbBi_4Te_7 이 Bi_2Te_3 의 벽개면(0001)을 따라 lamellar 형태로 성장하였으며, 성장속도가 1.4×10^{-4} cm/sec에서 8.3×10^{-4} cm/sec로 증가됨에 따라 PbBi_4Te_7 의 상간격은 $10.4\mu\text{m}$ 에서 $3.2\mu\text{m}$ 로 감소되었다. Seebeck계수는 성장방향 및 성장속도와 온도구배에는 관계없이 약 $|\alpha| \approx 29\mu\text{V/K}$ 로 일정하였다. 전기전도도는 성장속도에 따라 약간 감소하는 경향을 보였고 성장방향에 평행한 경우가 수직인 경우보다 약 3배 정도 컸다. 성능지수는 성장방향과 성장속도 및 온도구배에 따라 약간씩 변화를 보였다. 수직인 경우가 평행한 경우에 비해 상대적으로 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 lamellar 간격이 줄어들어 따른 열전도도의 감소에서 비롯된 것으로 분석되었다.

Abstract In an effort to increase the thermoelectric figure of merit by reducing the thermal conductivity, the unidirectionally solidified n-type (Bi, Pb)-Te based alloys which form a $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$ eutectic lamellar structure were investigated with the microstructural control at various solidification conditions.

PbBi_4Te_7 lamellae were grown on cleavage plane(0001) of Bi_2Te_3 and the interlamellar spacing decreased from $10.4\mu\text{m}$ to $3.2\mu\text{m}$ with growth velocity variation from 1.4×10^{-4} cm/sec to 8.3×10^{-4} cm/sec. Seebeck coefficient was constant, $|\alpha| \approx 29\mu\text{V/K}$ regardless of growth direction, growth velocity and temperature gradient. Electrical conductivity showed a tendency to decrease slightly with growth velocity and it parallel to growth direction was about three times as large as perpendicular direction. The figures of merit were varied differently from Seebeck coefficients and electrical conductivities depending on the growth direction, growth velocity and temperature gradients. They showed the relative increase in case of perpendicular direction compared with parallel to growth direction. It is believed to be due to the reduction of the thermal conductivity according to decrease of the interlamellar spacing.

1. 서 론

열전재료의 성능지수 ($Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}$; α = Seebeck 계수, σ = 전기전도도, κ = 열전도도)가 나타내는 바와 같이 열전특성은 Seebeck 계수와 전기전도도가 클수록, 열전도도가 작을수록 우수하다. 1930년 후반부터 금속 합금뿐만 아니라 주기율표상 II-V, IV-VI, V-VI 족의 화합물 반도체 열전재료가 개발되어¹⁾ 실용화 연구를 통하여 5% 이상의 효율을 갖는 열전

발전기 및 냉각기가 제조되었다. 그러나 1960년 이후에는 이들 재료의 의이원계(pseudo-binary) 또는 의삼원계(pseudo-ternary)로 합금화하여 격자 strain을 유발하거나, 또는 미세한 분말의 소결체를 제조하여 고압입계 및 분산된 미세한 상들에 의한 phonon의 산란을 유도하여, 이에 따른 격자 열전도도의 감소로부터 성능지수를 향상시키고자 하는 연구가 진행되어왔다.²⁾ 상온 부근에서 우수한 열전특성을 가진 Bi-Te계에 대해, Ioffe³⁾는 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-}$

Sb_3Te_4 또는 Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 와 같이 서로 유사한 결정구조 및 격자상수를^{4,5)} 갖는 두 화합물의 이원계 화합물 고용체에서는 결정격자의 변형이 파장이 긴 carrier의 이동도에 그다지 영향을 주지 못하는 반면, 파장이 짧은 phonon의 산란에 크게 영향을 미쳐 결국 전기전도도의 변화없이 격자열전도도를 감소시킬 수 있음을 보고하였다. 또 고용체 합금에서 결정립을 미세하게 조절하면 결정입계에서도 phonon의 산란이 일어나므로 열전도도의 격자진동의 기여를 크게하여 소기의 목적을 이룰 수 있게 된다.⁶⁾

본 연구에서 대상으로 삼은 Bi_2Te_3 계 화합물은 격자열전도도(κ_{ph})가 전체 열전도도 [$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph}$ (여기서 κ_{el} : carrier에 의한 열전도도)]의 약 70% 정도를 기여하는 것으로 알려져 있으며, 이 격자열전도도의 감소가 열전반도체 재료개발의 주된 연구대상이 되고 있다.^{7~12)} 즉, 전기전도도와 Seebeck 계수는 carrier인 전자 및 hole의 농도와 산란작용에만 의존하므로 이에 부정적 영향을 거의 미치지 않으면서 격자의 phonon에 의한 산란을 상대적으로 크게 야기시킴으로써 κ_{ph} 을 줄이기 위한 연구가 수행되어 왔다.

Bi_2Te_3 의 결정구조는 R_{3m} space group의 rhombohedral 구조로 알려져 있으며¹³⁾ hcp 구조로도 설명될 수 있는 close packed structure이다. 여기서 rhombohedral 구조의 (111)면은 hcp 구조의 (0001)면과 일치한다. Te끼리의 결합은 Van der Waals 결합력에 의해 유지되고 있으며 c축에 수직인 방향으로 벽개면 (0001)이 생기게 된다. 따라서 Bi_2Te_3 는 강한 결정이방성을 가지고 있다. Bi_2Te_3 와 PbTe가 혼합될 경우, Bi_2Te_3 와 NaCl 형태의 화합물 (예: Bi_2Te_3 -PbTe, Bi_2Te_3 -GeTe, Sb_2Te_3 -SnTe)에 의해 형성되는 이원계에서는 삼원계 화합물이 존재한다. Bi_2Te_3 -PbTe의 경우 PbTe : Bi_2Te_3 = 1 : 2의 비율에서 $PbBi_4T_7$ 이 형성되고 이 $PbBi_4T_7$ 은 9wt% PbTe에서 Bi_2Te_3 와 공정을 이루며 이때의 공정온도는 566°C이다.¹⁴⁾

Carle등의 연구 결과에 의하면¹⁵⁾ Bi_2Te_3 에 Pb를 doping할 경우 excess Bi, Tl, Sb, Cd등과 같이 acceptor로서의 역할을 하여 p-type 양

type에서 n-type로의 천이가 발생한다고 알려져 있다. 또한 0.15 at% Pb까지는 Bi_2Te_3 결정의 Te site에 Pb가 치환되고 그 이상에서는 제 2의 고상이 $PbBi_4T_7$ 형태로 Bi_2Te_3 의 벽개면을 따라 형성된다고 보고되었다. 이러한 제 2상은 매우 큰 carrier 농도 ($>10^{21}cm^{-3}$)를 가지고 있고 Fermi 에너지가 valence band내에 위치하게 되어 축퇴(degenerated) 정도가 매우 크다.

본 연구는 Bi_2Te_3 계에 미세한 제 2상의 형성을 방향성 응고방법으로 제어하여 이에 따른 열전특성의 변화를 조사하였다. 즉, Bi_2Te_3 가 PbTe와 혼합될 때 $PbBi_4T_7$ 의 3원계 화합물이 형성되어 Bi_2Te_3 - $PbBi_4T_7$ 의 lamellar 공정조직을 이루게 됨을 이용하여 일방향 응고시, 응고속도 및 고·액 계면에서의 온도구배를 달리하여 lamellar의 방향성과 간격을 조절하였으며, 이 때 얻어진 시편의 방향과 조직의 차이를 열전특성의 변화와 결부시켜 조사하였다. 그리하여 열전재료의 성능지수의 향상에 기여하는 인자의 제어 가능성을 분석하였다.

2. 실험방법

Bi_2Te_3 +9wt% PbTe (=4.32 at% Pb)의 모합금을 제조하기 위하여 순도 99.99%의 Bi, Pb 및 Te를 조성에 맞게 칭량하여 석영관 내에 넣고 산화물이 생기는 것을 방지하기 위하여 10^{-5} torr 하에서 진공 sealing한 후 800°C에서 24시간 용융시킨 후 수냉하였다.

모합금을 내경 6mm의 석영관에 장입하여 모합금 제조시와 동일하게 sealing한 후 수직형 Bridgeman로를 사용하여 온도 700°C에서 온도구배와 이동속도를 달리하여 일방향 응고시켰다. 노의 온도구배는 공정온도(566°C) 부근에서 각각 70°C/cm 및 170°C/cm로 하였고, 노의 이동속도 즉, 결정의 성장속도는 $1.4/10^{-4}$, 2.8×10^{-4} , 5.6×10^{-4} 및 8.3×10^{-4} cm/sec로 네 가지를 택하였다.

일방향 응고된 시편의 미세조직의 변화를 알아보기 위하여 성장방향에 수직 및 평행한 방향에 대하여 광학현미경으로 미세조직을 관찰하고 EDS 및 X-ray를 통해 미세조직의 조성 및 상의 분석을 행하였다.

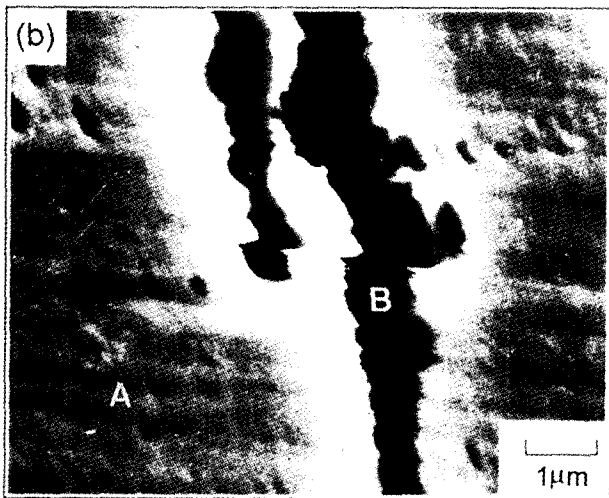
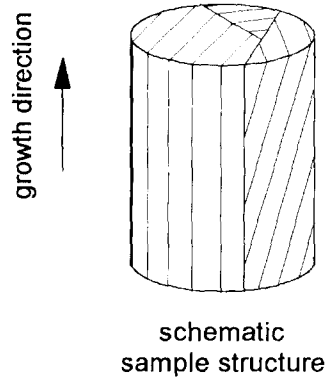
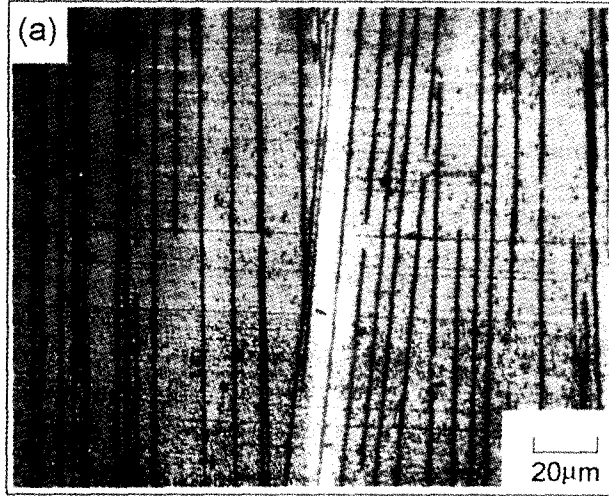
를 절단해 응고방향에 평행인 경우 4×4×10 mm와 수직인 경우 4×2×5mm의 열전물성 측정용 시편을 준비하여 일정한 온도 구배법($\Delta T = 3^\circ\text{C}$)으로 Seebeck계수, 4-단자법으로 전기전도도, 그리고 Harman의 Z-meter법으로 성능지수를 측정하였으며, 열전도도는 계산($\kappa_{sp} =$

$\alpha^2\sigma/Z$)에 의해 간접적으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 응고조건에 따른 미세조직 변화

일방향응고된 시편의 SEM 사진을 사진 1-a



EDS analysis data

	(at%)		
	Bi	Te	Pb
A	36.30	63.70	-
B	34.48	52.27	13.25
Bi ₂ Te ₃	40.00	60.00	-
PbBi ₄ Te ₇	33.33	58.33	8.33

Photo. 1. SEM photograph(a) and EDS analysis(b) of unidirectionally solidified Bi₂Te₃+9wt% PbTe.

에 나타내었다. Bi₂Te₃의 큰 결정면은 육안으로 관찰될 정도로 뚜렷이 나타났으며 벽개면에 평행한 면을 따라 lamellar 조직이 나타남을 알 수 있었다.

Bi₂Te₃+9wt% PbTe 일방향 응고재를 XRD 분석한 결과(그림 1), PbTe peak는 나타나지

관찰된 것으로 보아 Bi₂Te₃+PbBi₄Te₇의 혼합조직임을 알 수 있었다. 또한 EDS로 미세조직을 분석한 결과 미세조직 사진의 검은선 부분(사진 1-b중 B)이 PbBi₄Te₇ 조직에 해당됨을 확인할 수 있었다.(사진 중의 EDS 분석치 참조)

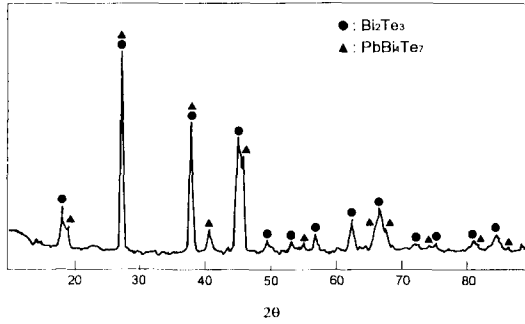


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 9\text{wt}\%$ PbTe eutectic specimen.

터(사진 2) 성장방향에 대해 lamellar 조직이 기울어진 각도는 최대 16° 가 관찰되었으나 대다수의 경우 그 기울기가 작았고 평균은 6.7° 였다. PbBi_4Te_7 상의 두께는 약 $0.5 \sim 1\mu\text{m}$ 사이였고, lamellae의 간격은 일률적으로 일정하지는 않았다. 이는 Bi_2Te_3 의 벽개면의 불안정성에 기인하여 PbBi_4Te_7 이 성장하는 초기위치가 무질서하기 때문이라고 추정된다. 그러나 성장속도가 빠를수록 lamellae 간격이 감소됨과 동시에 그 규칙도가 점차 증가하여 간격이 거의 일정해짐을 알 수 있었다. 즉, 노의 온도구배(G)가 $70^\circ\text{C}/\text{cm}$ 일 경우, 성장속도(V)가 $1.4 \times 10^{-4}\text{cm}/\text{sec}$ 에서 $10.4\mu\text{m}$ 이던 간격이 성장속도 $8.3 \times 10^{-4}\text{cm}/\text{sec}$ 에서 $5.36\mu\text{m}$ 로 감소한 반면에, broken lamellar 조직이 나타난 온도구배가 $170^\circ\text{C}/\text{cm}$ 일 경우에는, $10.0\mu\text{m}$ 에서 $3.2\mu\text{m}$ 로 감소하여 lamellar 간격의 감소율은 같은 성장속도에 대해 대체로 노의 온도구배가 클수록 커짐을 알 수 있었다.(그림 2 및 사진 2) 또한 같은 온도구배 하에서도 성장속도가 증가할수록 성장방향에 수직한 방향으로의 다결정화로 결정입계가 증대되었다.(사진 2)

3-2 열전물성

본 실험에 사용된 n-type (Bi, Pb)-Te계 공정조성의 방향성 시편에서 측정된 Seebeck 계수는 예상된 바와 같이 그림 3에 보인 것처럼 응고방향에 수직한 경우와 평행한 경우에 거의 상관없이 일정하였다. 온도구배 및 성장속도에도 영향을 받지 않아 $|a| \approx 29\mu\text{V}/\text{K}$ (단상 단결정 Bi_2Te_3 의 경우 $\approx 200\mu\text{V}/\text{K}$)로 거의 일정한 값을 나타내었다. 이는 Seebeck 계수가 시편의 형상이나 크기에 무관하며

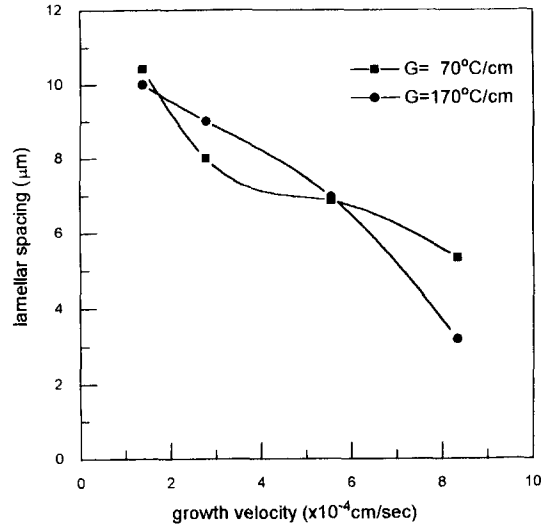


Fig. 2. Variation of lamellar spacing with the growth velocity and temperature gradients of unidirectional solidification.

carrier의 농도와 이들의 산란효과(carrier의 산란파장 \approx 수백 \AA)에만 주로 영향을 받기 때문에 본 실험에서 얻어진 조직의 변화 범위 내에서는 그 값이 일정함이 당연하다.

그림 4에서 나타낸 바와 같이 전기전도는 성장방향에 평행한 경우가 수직한 경우에 비해 대략 3배 이상 컸다. 그리고 평행한 방향에서의 그 값은 온도구배가 클수록 성장속도가 증가할수록 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 온도구배가 큰 경우 broken lamellae 생성에 의한 조직의 불규칙화와 함께, 성장속도에 따른 결정의 내부결함 증가 및 다결정화에 따른 결정입계의 증가로 carrier의 산란이 커졌기 때문으로 추정된다. 또한 이러한 경향이 비록 뚜렷하지 않았으나 수직한 방향의 시편에도 나타났다. 본 실험의 다결정 공정재료의 전기전도도의 이방성은 주로 lamellar 조직으로부터 기인하는 것이며, (단상의) 단결정 Bi_2Te_3 의 결정이방성과는 차이가 있는 것이다. 그러나 그러한 차이에도 불구하고 실험 결과에서 다결정 공정 시편의 $\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 3.60$ ($G = 70^\circ\text{C}/\text{cm}$), 3.24 ($G = 170^\circ\text{C}/\text{cm}$)로 나타나 단상 단결정 Bi_2Te_3 의 경우 ($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp} = 4.75$)에 육박하는 것으로 나타났다.

성능지수(Z)는 온도구배가 동일한 경우, 성장방향에 평행한 경우가 수직한 경우 보다 높

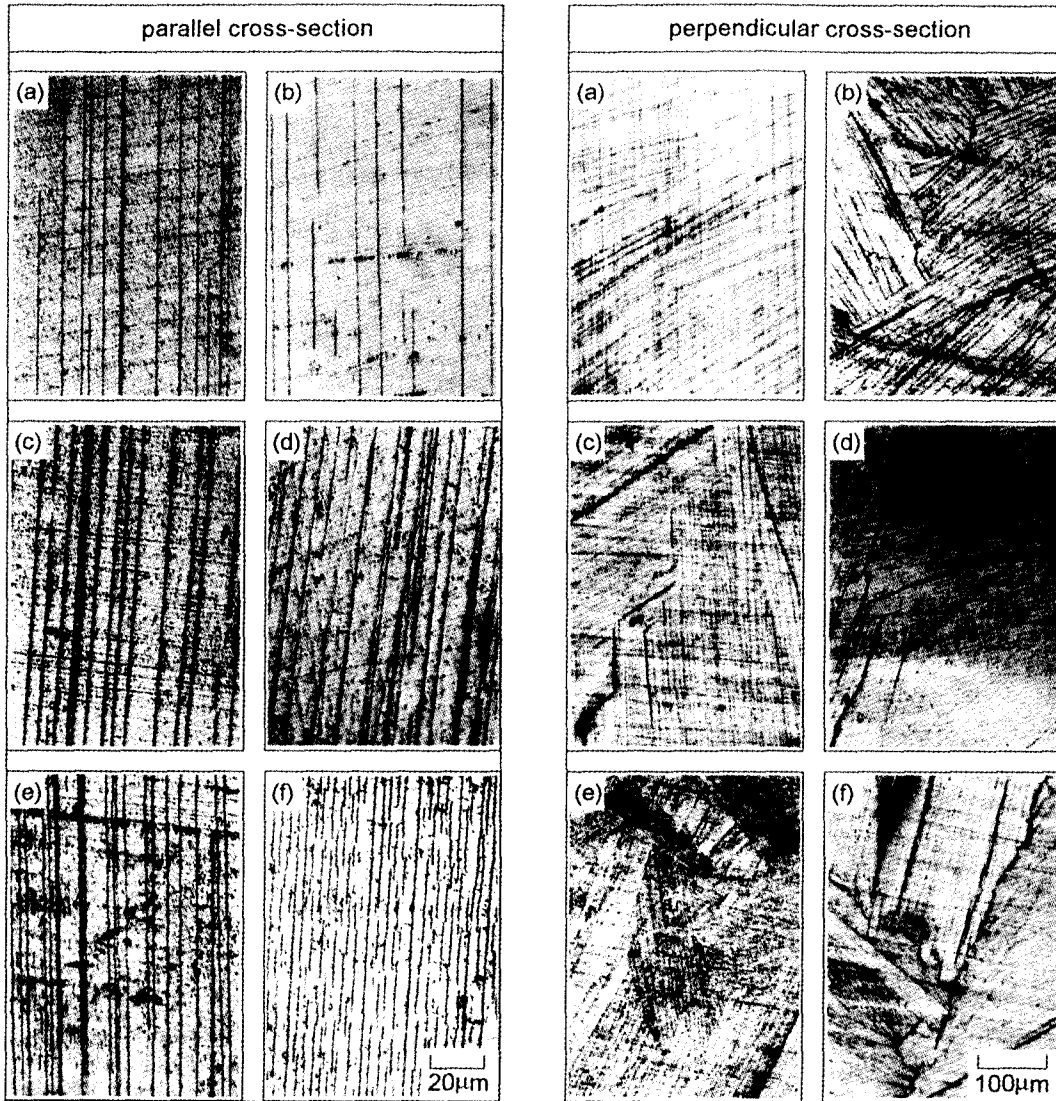


Photo. 2. Optical micrographs of unidirectionally solidified Bi_2Te_3 +9wt% PbTe alloy parallel and perpendicular to the growth direction.

은 값을 나타내었다.(그림 5) 그러나 Seebeck 계수(그림 3)와 전기전도도의 변화(그림 4)로 부터 추정된 성능지수의 값과는 다르다. 즉, carrier 만에 의존하는 전기전도도와 같은 양상으로 열전도도가 변하였다면 성능지수의 값은 평행한 경우가 모든 온도구배 및 성장속도에 대해 수직인 것의 3배 내지 3.5배가 커야 할 것이다. 그러나 그림 5에서 보는 바와 같이 온도구배 $G=70^\circ\text{C}/\text{cm}$ 의 수직방향의 성능지수 값이 $G=170^\circ\text{C}/\text{cm}$ 의 평행한 시편의

그것보다 거의 모든 성장속도 영역에서 오히려 크다. 또 이외에도 평행한 경우와 수직인 경우의 전기전도도의 큰 비($\sigma_{\parallel}/\sigma_{\perp}=3.60, 3.24$)에도 불구하고 전반적으로 성능지수에서의 이방성이 감소되었다. 그 이유는 전기전도도의 이방성에 따른 효과보다도 열전도도의 이방성이 성능지수에 미치는 기여가 크기 때문이다. 즉 ($\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}=2.44(G=70^\circ\text{C}/\text{cm})$, $\kappa_{\parallel}/\kappa_{\perp}=2.00(G=170^\circ\text{C}/\text{cm})$)으로서 수직인 경우의 열전도도가 평행한 경우보다 작기 때문이다. 또한

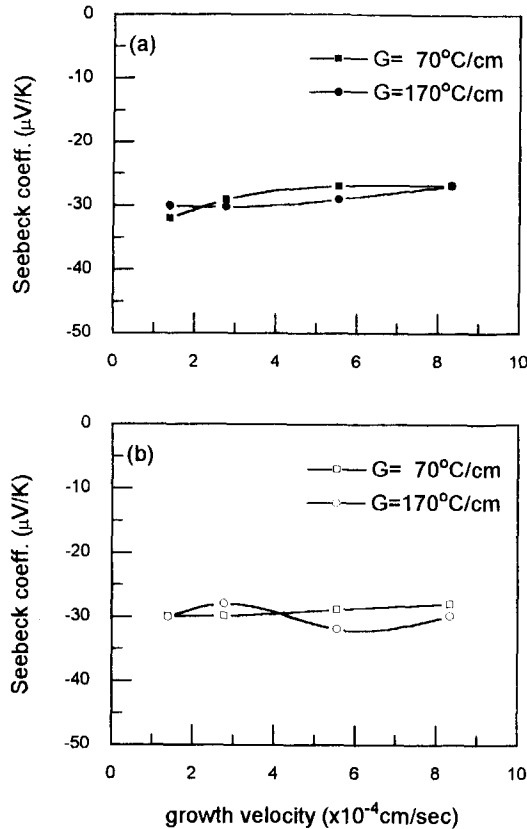


Fig. 3. Variation of Seebeck coefficient with the growth velocity and temperature gradients. (a) parallel to the growth direction (b) perpendicular to the growth direction

성장속도가 증가됨에 따라 성능지수의 이방성이 더욱 감소하는 경향을 보였다. 성장방향에 평행한 경우 성장속도가 증가하고 온도구배가 커질수록 성능지수는 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 주로 전기전도도의 감소에 의한 것으로 생각된다. 그러나 수직인 방향의 경우 전기전도도의 감소에도 불구하고 성능지수가 상대적으로 많이 증가한 것은 전기전도도의 감소 비율보다 열전도도의 감소 비율이 상대적으로 크기 때문이다.(그림 6 (c), (d) 참조) 이러한 차이에 대한 분석의 일환으로 열전도도에 대한 정성적 평가를 시도하였다. 즉, 방향성 lamellar 조직의 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbBi}_4\text{Te}_7$ 이 전기전도도 및 Seebeck 계수 값으로부터 금속적 성질이 있음을 감안하여 Wiedemann-Franz 법칙을 만족한다고 가정하고 전도전자에 의한 열전도도(κ_{el})를 계산하였다. 전체 열전도도에

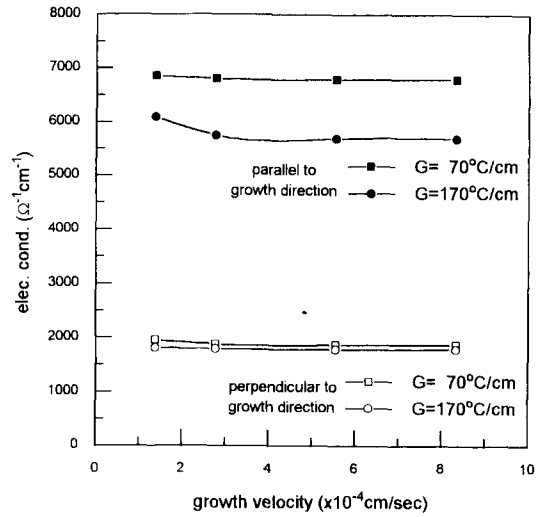


Fig. 4. Variation of electrical conductivity with the growth velocity and temperature gradients of unidirectional solidification.

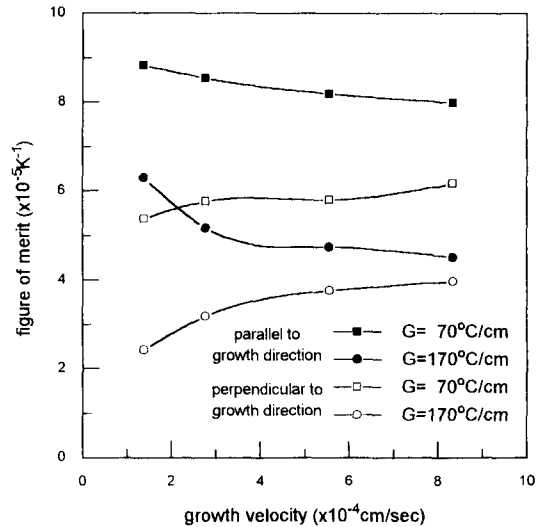


Fig. 5. Variation of figure of merit with the growth velocity and temperature gradients.

서 전도전자에 의한 열전도도를 빼 값($\kappa_{ph} = \kappa_{exp} - \kappa_{el}$)은 phonon에 의한 열전도도로 볼 수 있다. 이를 그림 6에 성장방향에 평행한 방향 및 수직인 방향에 대해 성장속도에 따른 전자에 의한 열전도도(κ_{el}) 및 격자 열전도도(κ_{ph})를 나타내었다. 평행한 방향의 경우 전체 열전도도는 성장속도에 대하여 70°C/cm 의 온도구배하에서는 23.9% 이내의 변화량을 보였으며 170°C/cm 인 경우에는 13.9%의 변화량

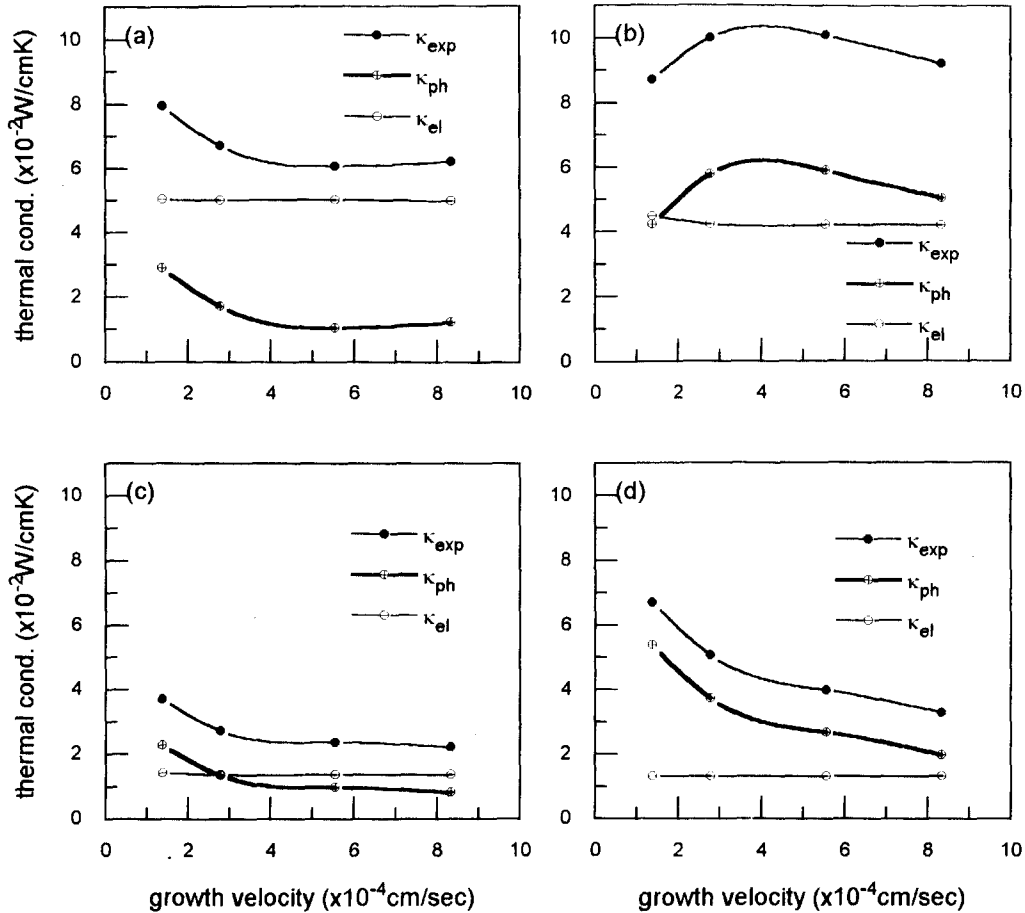


Fig. 6. An estimation of thermal conductivity variations (κ_{exp} , κ_{el} and κ_{ph}) of specimens as function of the growth velocity and temperature gradients.

(a) parallel to the growth direction ($G = 70^\circ\text{C/cm}$) (b) parallel to the growth direction ($G = 170^\circ\text{C/cm}$)

(c) perpendicular to the growth direction ($G = 70^\circ\text{C/cm}$) (d) perpendicular to the growth direction ($G = 170^\circ\text{C/cm}$)

을 나타냈다. 반면 수직인 방향의 경우에는 70°C/cm 의 경우 40.4%, 170°C/cm 의 경우 51.0%로 평행한 방향에 비해 큰 변화량의 정도를 나타내었다. 또한 수직인 시편의 경우 성장속도가 증가함에 따라 전자에 의한 열전도도에 비해 phonon에 의한 열전도도의 감소율이 현저히 큰 것을 두 가지 온도구배에 대해서 모두 추론할 수 있었다. 격자 열전도도(κ_{ph})의 성장속도에 따른 변화율은 온도구배가 작을 때 ($G = 70^\circ\text{C/cm}$)보다 클 때 ($G = 170^\circ\text{C/cm}$) 현저하게 나타났으며 이는 온도구배가 클 때 성장속도에 따른 lamellar 간격의 감소율이 크기 때문에 생기는 것으로 생각된다. 환언하면, 성장속도가 증가함에 따라 성장방향에 수직한

방향으로의 lamellar 간격이 감소되고 phonon 산란이 증가되어 격자열전도도의 감소가 일어나 그 결과로 전기전도도의 감소보다 열전도도의 감소 폭을 크게 함으로써 성능지수의 향상을 이룰 수 있었다고 분석된다. 반면에 평행한 방향으로의 lamellar 간격의 변화에 phonon의 산란이 크게 영향을 받지 않으므로 격자 열전도도의 변화가 크지 않았으리라고 생각된다. 한편 이와 더불어 온도구배와 성장속도가 증가할수록 격자내의 결함 등이 증가하는 이유도 있겠으나 실험 결과에 의하면 결함에 의한 변화보다는 lamellar 간격의 변화에 더욱 더 영향을 받은 것이라고 생각된다.

4. 결 론

Phonon 산란에 의한 열전도도의 감소를 위해 공정조직의 미세한 제 2상을 phonon의 산란체로 작용시키고자 Bi_2Te_3 - PbBi_4Te_7 공정합금을 성장속도와 온도구배를 달리하여 일방향 응고시켜 열전물성의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Bi_2Te_3 - PbBi_4Te_7 공정조성을 일방향 응고시킬 때 Bi_2Te_3 의 벽개면을 따라 PbBi_4Te_7 이 성장방향에 평행하게 lamellar 형태로 성장하였고 성장속도가 1.4×10^{-4} cm/sec에서 8.3×10^{-4} cm/sec로 증가할수록 lamellar 간격이 $10.4\mu\text{m}$ 에서 $3.2\mu\text{m}$ 로 감소하였다.

(2) Bi_2Te_3 - PbBi_4Te_7 공정합금은 매우 큰 carrier농도를 가지고 축퇴(degenerated) 정도가 매우 커서 금속과 유사한 특성을 가지는 것으로 나타났다.

(3) Seebeck계수는 조직의 변화에 관계없고 또한 이방성도 관찰되지 않아 $-29\mu\text{V}/\text{K}$ 로 일정한 값을 나타내었다. 그러나 전기전도도는 성장속도의 증가에 따라 다소 감소하는 경향이 나타났다.

(4) 성능지수는 성장방향에 수직인 경우 성장속도에 따라 증가하는 경향을 나타내었는데 lamellar 간격의 감소에 따른 격자 열전도도의 감소로 총 열전도도의 감소 비율이 전기전도도의 감소 비율보다 크기 때문으로 판단되었다. 따라서 lamellar 간격을 조절하는 것이 열전도도를 감소시키는데 효과적임을 확인하였다.

참고문헌

1. 上村欣一, 西田勲夫, 熱電半導體とその應用, pp. 1~10, 日刊工業新聞社, 東京, (1988).
2. H.J. Goldsmid, *Thermoelectric refrigeration*, pp. 67~70, Plenum Press, New York, (1964).
3. M.J. Smith, R.J. Knight and C.W. Spencer, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2186 (1962).
4. J.R. Wiese and L. Muldower, *J. Phys. Chem. Solids*, **15**, 13 (1960).
5. H.J. Goldsmid and A.W. Penn, *Physics Letters*, **27A**, 523 (1968).
6. 김창모, 장경욱, 심재동, 이동희, *대한금속학회지*, **29**, 1105 (1991).
7. A.F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Infosearch Ltd., London, (1956).
8. T. Ohta and T. Kajikawa, *Proc. of 6th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*, (ed) K.R. Rao, Univ. of Texas, Arlington, 55 (1986).
9. J-P. Fleurial, *Proc. of 12th International Conference on Thermoelectrics*, (ed) K. Matsuura, Yokohama, 1 (1993).
10. J.W. Vandersande, J-P. Fleurial, N. Scoville and J.L. Rolfe, *Proc. of 12th International Conference on Thermoelectrics*, (ed) K. Matsuura, Yokohama, 11 (1993).
11. K.W. Jang and D.H. Lee, *Proc. of 12th International Conference on Thermoelectrics*, (ed) K. Matsuura, Yokohama, 115 (1993).
12. N. Scoville, C. Bajgar, J. Rolfe, J-P. Fleurial and J. Vandersande, *Proc. of 13th International Conference on Thermoelectrics*, (ed) B. Mathiprakasam, Kansas, A5-1 (1994).
13. C.B Satterthwaite and R.W. Ure, *Phys. Rev.*, **108**, 1164 (1957).
14. N.K. Abrikosov, V.F. Bankina, L.V. Poretskaya, L.E. Shelimova and E.V. Skudnove, *Semiconducting II-VI, IV-VI, V-VI Compounds*, pp 170~240, Plenum Press, New York, (1969).
15. M. Carle, J-P. Fleurial, H. Scherrer, S. Scherrer, *Proc. of 8th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*, (ed) H. Scherrer, Institut National Polytechnique de Lorraine, 23 (1989).