

## 분말 제조공정에 따른 n형 PbTe 가압소결체의 열전특성

崔在植 · 吳泰成 · 玄道彬\*

홍익대학교 공과대학 금속·재료공학과  
\*한국과학기술연구원 금속연구부

### Thermoelectric Properties of the Hot-Pressed n-Type PbTe with the Powder Processing Method

Jae Shik Choi, Tae Sung Oh and Dow-Bin Hyun\*

Dept. of Metallurgy and Materials Science, Hong Ik University, Seoul 121-791

\*Division of Metals, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

(1997년 11월 29일 받음, 1998년 1월 16일 최종수정본 받음)

**초 록** Bi를 첨가한 n형 PbTe 가압소결체를 기계적 합금화 공정으로 제조하여, 소결 특성과 열전특성을 분석하고 이를 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe 가압소결체와 비교하였다. 기계적 합금화 공정으로 제조한 PbTe 가압소결체에서는 용해/분쇄법으로 제조한 시편에 비해 Seebeck 계수가 음의 값으로 증가하였으며, 전기비저항이 증가하고 열전도도가 감소하였다. 또한 기계적 합금화 공정으로 제조한 PbTe에서 최대성능지수가 증가하였으며, 최대성능지수를 나타내는 온도가 저온으로 이동하였다. 0.3wt% Bi를 첨가한 PbTe를 650°C에서 가압소결시 기계적 합금화 공정으로 제조한 시편은 200°C에서  $1.33 \times 10^{-3}/K$ 의 최대성능지수를 나타내었으며, 용해/분쇄법으로 제조한 시편은 400°C에서  $1.07 \times 10^{-3}/K$ 의 최대성능지수를 나타내었다.

**Abstract** Bi-doped n-type PbTe thermoelectric materials were fabricated by mechanical alloying and hot pressing. The sintering characteristics and thermoelectric properties of the hot-pressed PbTe were characterized and compared with the properties of the specimens prepared by melting/grinding method. The hot-pressed PbTe specimens fabricated by mechanical alloying exhibited more negative Seebeck coefficient, higher electrical resistivity and lower thermal conductivity, compared to ones prepared by melting/grinding. The maximum figure-of-merit increased and the temperature for the maximum figure-of-merit shifted to lower temperature for the specimens fabricated by mechanical alloying. When hot pressed at 650°C, 0.3 wt% Bi-doped PbTe fabricated by mechanical alloying and melting/grinding exhibited maximum figure-of-merits of  $1.33 \times 10^{-3}/K$  at 200°C and  $1.07 \times 10^{-3}/K$  at 400°C, respectively.

## 1. 서 론

열전재료를 이용한 열전발전은 초기에는 군사용 전원장치를 비롯한 특수 소형전원장치에의 응용을 위해 개발되었으나,<sup>1)</sup> 온도차만 부여하면 발전이 가능하여 100°C 미만의 저열원에서 1000°C 정도의 고열원에 걸쳐 이용가능한 열원의 종류가 다양하며, 구조가 간단하고 소음이 없으며 신뢰성이 높기 때문에 산업폐열을 이용한 열전발전기, 대체 독립전원 등의 분야로 경제적 용도가 크게 확대되고 있다.<sup>2~5)</sup> 열전재료는 사용온도 범위에 따라 상온용, 중온용 및 고온용으로 나눌 수 있으며, 이중 200°C~500°C의 온도범위에서 열전발전 소자로 사용하기 위한 열전재료로는 PbTe계 합금이 가장 적합하다.<sup>2, 6)</sup>

이제까지 다결정 열전재료를 제조하기 위한 합금분말은 주로 용해/분쇄법으로 제조되었으나, 최근 기계적 합금화 공정을 다결정 열전재료의 제조에 응용하기 위한 연구가 이루어지고 있다.<sup>7~12)</sup> 원료분말이 고에너지 볼-밀 내에서의 연속적인 파괴와 압력에 의해 합금분말로 변화되는 기계적 합금화 공정은 상온공정이기 때문에, 이를 사용하여 다결정 열전재료를 제조시 기존의 다결정 열전재료의 제조공정인

용해/분쇄법과 비교하여 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있다.<sup>8, 11)</sup> 또한 기계적 합금화 공정에서는 용해 과정이 없기 때문에 기존의 용해/분쇄법에서 발생할 수 있는 Te과 같은 칼코겐 원소의 휘발 및 조성과 dopant의 편석을 방지할 수 있다.<sup>8, 11)</sup> 이에 따라 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>계<sup>7~10)</sup> 및 SiGe계<sup>11~12)</sup> 열전재료에서는 기계적 합금화 공정과 관련된 연구가 활발히 진행되고 있으나, PbTe계 열전재료에서는 기계적 합금화 공정과 관련된 보고가 매우 미미한 실정이다.<sup>13)</sup>

본 연구에서는 기계적 합금화 공정과 용해/분쇄법을 사용하여 제조한 n형 PbTe 합금분말을 가압소결 후, 분말 제조공정에 따른 PbTe 가압소결체의 열전특성을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

순도 99.999% 이상인 크기 1~5 mm의 Pb와 Te granule을 각기 질산수용액 및 염산수용액에서 초음파 세척 후, 아세톤, 증류수의 순서로 세척하여 표면 산화층을 제거하였다. 세척한 Pb와 Te 원료 granule을 PbTe 조성에 맞게 칭량하여 0.5 wt% 범위의 Bi를 donor dopant로 첨가 후, SUJ2 강구와 함께 불과 원료의 무게비 5:1로

공구강 vial에 장입하였다. 이때 vial 내의 분위기는 기계적 합금화 공정중 원료금속의 산화를 억제하기 위하여 Ar 분위기로 유지하였으며, Spex mixer/mill을 사용하여 기계적 합금화하였다. Vibro 밀링시간에 따른 분말의 결정상에 대한 X-선 회절분석 결과, 1시간 45분 vibro 밀링시 Pb와 Te의 회절피크는 관찰되지 않고 PbTe의 회절피크만이 관찰되어 기계적 합금화가 완료되었음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 기계적 합금화에 의한 PbTe 합금 분말의 형성을 확실하게 하기 위해, 3시간 30분 vibro 밀링 하므로써 가압소결용 PbTe 합금분말을 제조하였다.

용해/분쇄법으로 PbTe 합금분말을 제조하기 위하여 Pb와 Te granule을 40g의 ingot를 만들 수 있도록 조성에 맞게 칭량하여 donor dopant로서 0.1 wt% Bi 및 0.3 wt% Bi를 첨가 후, carbon으로 코팅한 quartz tube(내경 10 mm)에 장입하였다. 이와 같은 quartz tube의 내부를  $10^{-5}$  torr까지 진공을 뽑은 후, 산소-아세틸렌 토치를 사용하여 봉입하였다. 진공봉입한 quartz tube를 rocking furnace에 장입하고 1000°C에서 2시간 동안 유지하여 PbTe로 용해 및 균질 혼합한 후, 편석을 방지하기 위해 상온으로 급냉하였다. PbTe ingot의 순도를 높이기 위하여 zone melting furnace를 사용하여 1000°C에서 1 mm/min의 성장속도로 zone refining 하였다. 이와 같이 만든 합금 ingot를 알루미늄아 유발에서 90~250 $\mu$ m의 크기로 분쇄하여 가압소결용 PbTe 합금분말을 제조하였다.

기계적 합금화 공정과 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe 합금분말의 표면 산화층을 제거하기 위하여 (50% H<sub>2</sub>+50% Ar) 혼합가스를 사용한 환원 분위기중에서 400°C의 온도로 24시간 동안 환원처리하였다. PbTe 합금분말을 상온에서 475 MPa의 압력으로 cold press하여 5×5×10(mm) 크기의 성형체를 제조 후, graphite 몰드에 장입하여  $10^{-5}$  torr의 진공분위기중에서 20°C/min의 승온속도로 650°C 및 750°C에서 1시간 유지하여 가압소결하였다.

PbTe 가압소결체의 밀도를 Archimedes법으로 측정하였으며, X-선 회절분석으로 격자상수를 분석하였다. Bi 첨가량 및 가압소결온도에 따른 PbTe 가압소결체의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하였으며, 또한 연마면을 10% nitric acid로 부식시켜 광학현미경으로 미세구조를 관찰하였다. PbTe 가압소결체의 Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도를 상온에서 부터 450°C의 온도 범위에서 측정하였다. 측정시 고온에서 시편의 산화와 대류에 의한 열전도를 줄이기 위하여 측정장치의 chamber 내를  $10^{-5}$  torr의 진공으로 유지하였다. PbTe 가압소결체의 Seebeck 계수  $\alpha$ 는 시편 한쪽을 sub-heater로 가열하여 시편 양단의 온도차  $\Delta T$ 를 20°C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전위차  $\Delta V$ 를 측정하여 구하였다. 전기비저항  $\rho$ 와 열전도도  $\kappa$ 는 Harman법<sup>14)</sup>을 이용한 Z-meter로 측정하였다. Seebeck 계수  $\alpha$ , 전기비저항  $\rho$ , 열전도도  $\kappa$ 의 측정값으로부터  $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$ 의 관계식을 이용하여 상온에서 450°C의 온도 범위에서 PbTe 가압소결체의 성능지수 Z를 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

기계적 합금화로 제조한 PbTe 합금분말을 650°C에서 가압소결시, 합금분말의 수소환원처리 여부와 Bi 첨가량에 따른 PbTe 가압소결체의 상대밀도를 그림 1에 나타내었다. 수소환원처리한 PbTe 합금분말로 제조한 가압소결체에서는 Bi를 첨가하지 않은 시편이 92%의 상대밀도를 나타내었으나, 0.1 wt% 이상의 Bi 첨가에 의해 소결밀도가 98% 이상으로 증가하였다. 그러나, PbTe 합금분말을 수소환원처리하지 않은 경우에는 80% 이하의 낮은 가압소결 밀도를 나타내었다. PbTe 합금분말의 수소환원처리에 따른 가압소결밀도의 차이는 기계적 합금화 공정중 형성된 PbTe 합금분말의 표면 산화층이 가압소결시 치밀화를 저해하는데 기인하는 것으로 판단되었으며, 열전특성을 측정하기 위한 PbTe 가압소결체는 모두 수소환원처리한 합금분말로 제조하였다. 기계적 합금화 공정으로 제조한 PbTe 합금분말을 수소환원처리 후 750°C에서 가압소결한 시편들은 96% 정도의 상대밀도를 나타내었다. 0.1 wt% Bi 및 0.3 wt% Bi를 첨가하여 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe 합금분말을 수소환원처리 후 650°C와 750°C에서 가압소결한 시편들은 모두 이론밀도에 근접하는 상대밀도를 나타내었다. 기계적 합금화 공정과 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe 가압소결체의 격자상수는 분말 제조공정, Bi 첨가량 및 가압소결온도에 무관하게 PbTe 단결정에서 보고된<sup>15)</sup> 0.646 nm와 잘 일치하였다.

기계적 합금화로 제조한 PbTe를 650°C와 750°C에서 가압소결시 Bi 첨가량에 따른 미세구조의 변화를 주사전자현미경으로 관찰하여 그림 2에 나타내었다. Bi를 첨가하지 않은 PbTe 합금분말을 650°C에서 가압소결한 시편은 그

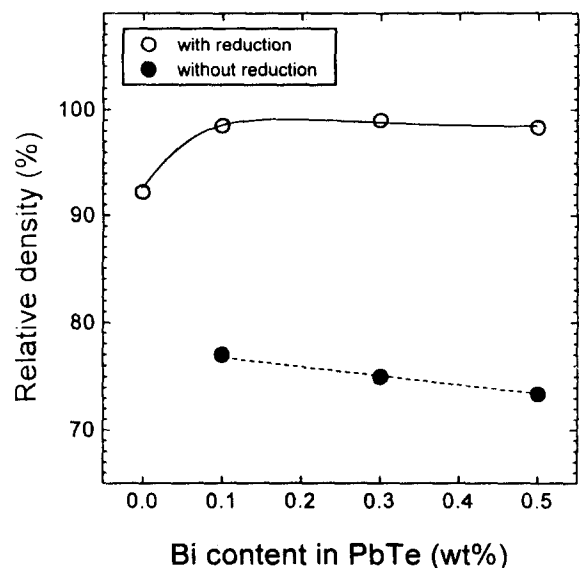


Fig. 1. Relative density of the mechanically alloyed PbTe, hot pressed at 650°C with and without a reduction treatment of the powders, as a function of the amount of Bi addition.

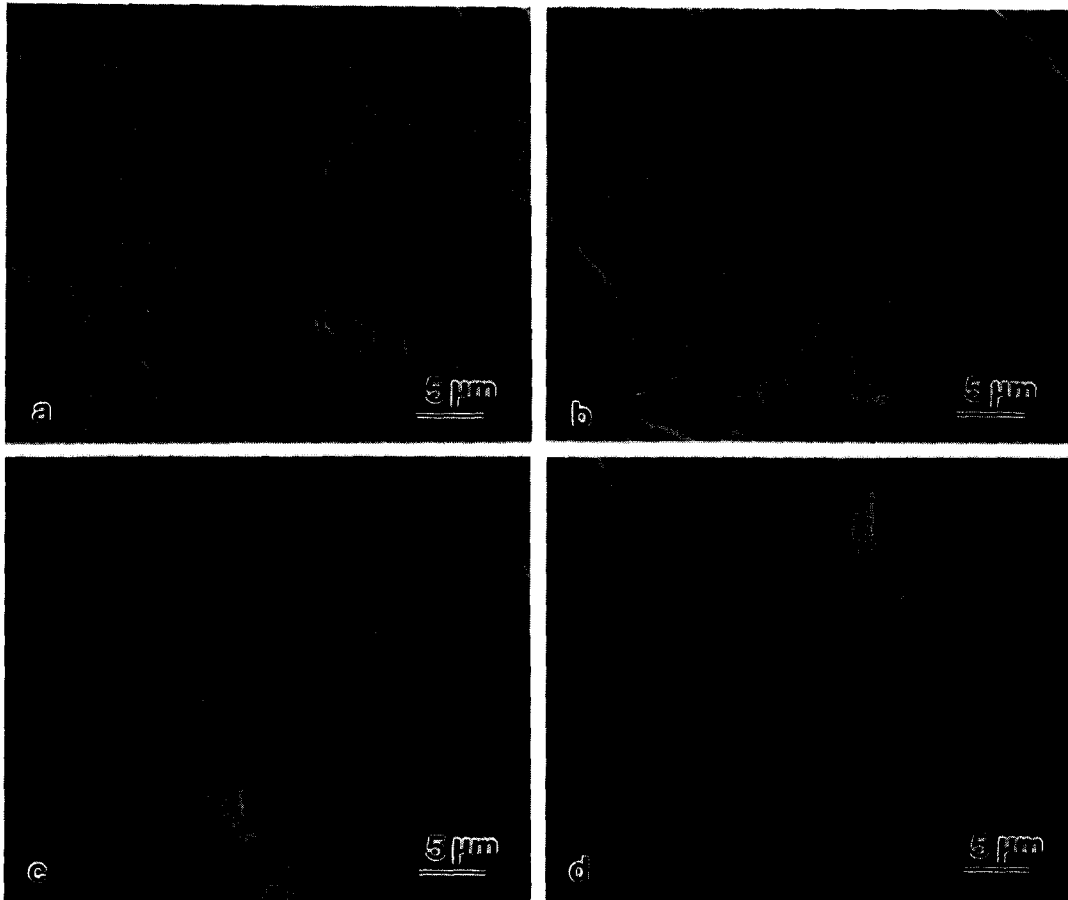


Fig. 2. SEM micrographs of the PbTe mechanically alloyed and hot pressed at 650°C with Bi doping of (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt%, and (d) 0.5 wt%.

림 2(a)와 같이  $\sim 2\mu\text{m}$  정도의 미세한 결정립으로 이루어져 있었으며 또한 결정립 사이에 많은 기공이 존재하여 완전한 치밀화가 이루어지지 않았음을 알 수 있었다. 그러나, 그림 2(b)와 같이 0.1 wt% Bi 첨가에 의해 650°C에서 가압소결시에도 미세구조의 치밀화가 이루어졌으며 결정립 성장이 현저히 발생하였다. 그림 2(c) 및 (d)와 같이 0.1 wt% 이상의 Bi 첨가에 의한 PbTe 가압소결체의 미세구조의 변화는 크게 관찰할 수 없었다. 그림 3에 750°C에서 가압소결한 시편의 SEM 미세구조를 나타내었다. 650°C에서 가압소결한 시편과 비교시 가압소결온도의 증가에 따라 결정립 성장이 발생하였다. 그러나, 650°C에서 소결한 시편에서와 마찬가지로 0.1 wt% 이상의 Bi 첨가량에 따른 결정립 크기의 변화는 거의 관찰되지 않았다.

용해/분쇄법으로 제조한 PbTe를 650°C에서 가압소결한 시편의 광학현미경 사진을 그림 4에 나타내었다. 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe 가압소결체의 경우에는 결정립 크기가 크고 또한 입내파괴가 주로 발생하였기 때문에 주사전자현미경으로 파단면을 관찰하기가 용이하지 않아, 연마면을 10% nitric acid로 부식시켜 광학현미경으로 관찰하였다. 그림 2와 그림 4의 비교에서 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe 가압소결체가 기계적 합금화로 제조한 PbTe 가압소결체에 비해 훨씬 큰 결정립으로 이루어졌음을 알 수 있

며, 이는 가압소결전 합금분말의 크기 차이에 기인한 것으로 판단된다. 기계적 합금화는 반복되는 냉간압접과 파괴에 의해 진행<sup>16-17)</sup>되기 때문에 매우 미세한 분말이 형성된다. 기계적 합금화로 제조한 PbTe 합금분말의 크기는 입도분석 결과 그림 5와 같이 10 $\mu\text{m}$  이하로 분석되었다. 용해/분쇄법으로 PbTe 합금분말을 제조시에는 PbTe 주괴를 유발을 사용하여 90 $\mu\text{m}$ ~250 $\mu\text{m}$  크기로 분쇄하였다. 이와 같은 분말들을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 각 분말내에는 분쇄과정중에 형성된 매우 많은 균열이 존재함을 확인하였다. 그러나 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe 분말내의 각 입자의 크기는 아직도 기계적 합금화로 제조한 PbTe 분말의 크기보다 매우 크며, 이와 같은 차이가 가압소결 후 결정립 크기에 영향을 미친 것으로 판단된다.

0.3 wt% 범위의 Bi를 첨가하여 기계적 합금화로 제조한 PbTe 합금분말을 650°C와 750°C에서 가압소결한 시편에서 측정온도에 따른 열전특성을 각기 그림 6과 그림 7에 나타내었다. 가압소결온도에 무관하게 Bi를 첨가하지 않은 PbTe 가압소결체도 음의 Seebeck 계수, 즉 n형 전도를 나타내었다. 단결정 PbTe는 Pb/Te의 화학양론비에 따라 p형 또는 n형 전도를 나타내나,<sup>6,18)</sup> 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe 소결체에서는 분말공정중 형성된 격자 결함이 donor로 작용하므로써 n형 전도를 나타낸다고 보고되고 있다.<sup>19-20)</sup>

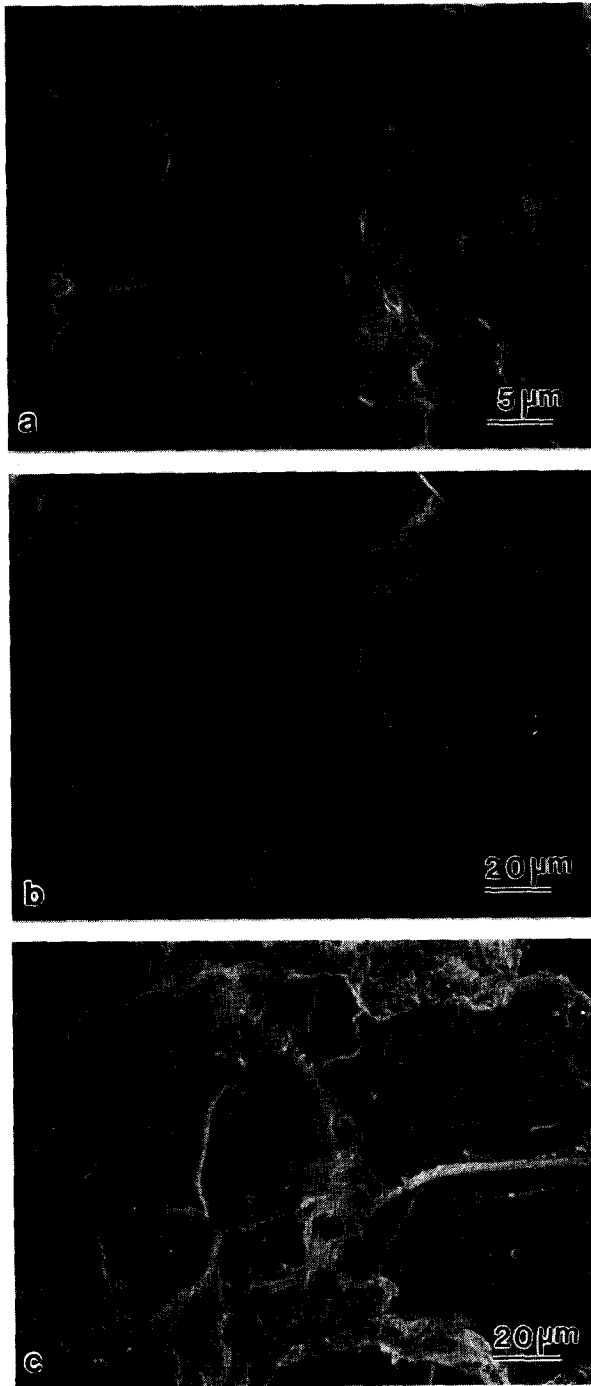


Fig. 3. SEM micrographs of the PbTe mechanically alloyed and hot pressed at 750°C with Bi doping of (a) 0 wt%, (b) 0.1 wt%, and (c) 0.3 wt%.

이와 마찬가지로 기계적 합금화로 제조한 PbTe 가압소결체에서도 합금분말의 기계적 합금화 공정중 분말내에 형성된 격자 결함이 donor dopant로 작용하기 때문에 donor dopant인 Bi를 첨가하지 않더라도 n형 전도를 나타내었다. 그림 6과 그림 7에서 PbTe 가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항이 0.1 wt% Bi 첨가에 의해 현저히 감소하였으나, 그 이상의 Bi 첨가에 의해서는 특히 저온 영역에서 Bi 첨가량에 따른 Seebeck 계수와 전기비저항의 감소

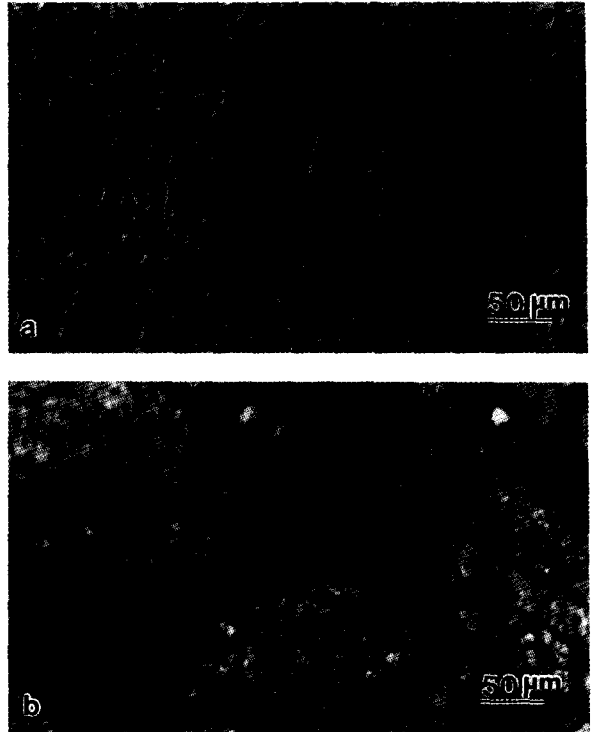


Fig. 4. Optical micrographs of the PbTe fabricated by melting/grinding and hot pressed at 650°C with Bi doping of (a) 0.1 wt% and (b) 0.3 wt%.

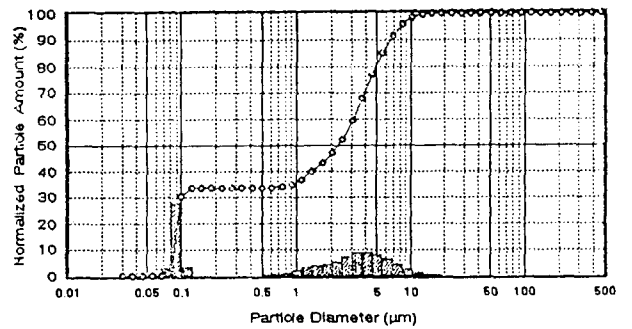


Fig. 5. Particle size distribution of the PbTe powders fabricated by mechanical alloying.

정도가 미미하였다. 이와 같은 Bi 첨가량에 따른 Seebeck 계수 및 전기비저항의 변화와 그림 2 및 그림 3에 있는 미세구조의 변화로부터, PbTe 격자내 Bi의 용해도는 0.1 wt% 이내인 것으로 추론할 수 있다. 0.1 wt% Bi 첨가에 따른 전기비저항과 Seebeck 계수의 감소는 650°C에서 가압소결한 시편에서 특히 현저히 발생하였으며 이는 donor dopant인 Bi 첨가에 의한 전자 농도의 증가 뿐만 아니라, 미세구조의 치밀화에 따른 전자 이동도의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 6과 그림 7에서 PbTe 가압소결체의 전기비저항은 Bi 첨가량에 무관하게 450°C까지의 측정온도 범위에서 온도 증가에 따라 증가하였으며, 이는 전자 이동도의 온도의존성에 기인하는 것으로 extrinsic 영역에서는 온도 증가에 따라 격자 진동에 의한 산란 단면적이 증가하여 전하의 이

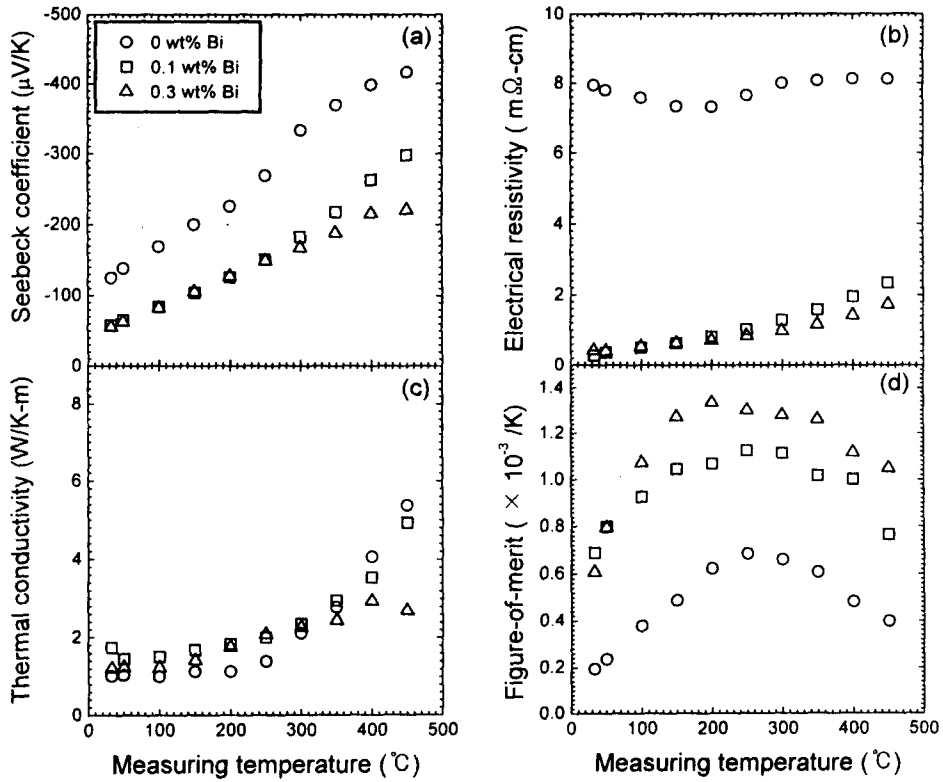


Fig. 6. (a) Seebeck coefficient, (b) electrical resistivity, (c) thermal conductivity, and (d) figure-of-merit of the PbTe mechanically alloyed and hot pressed at 650°C.

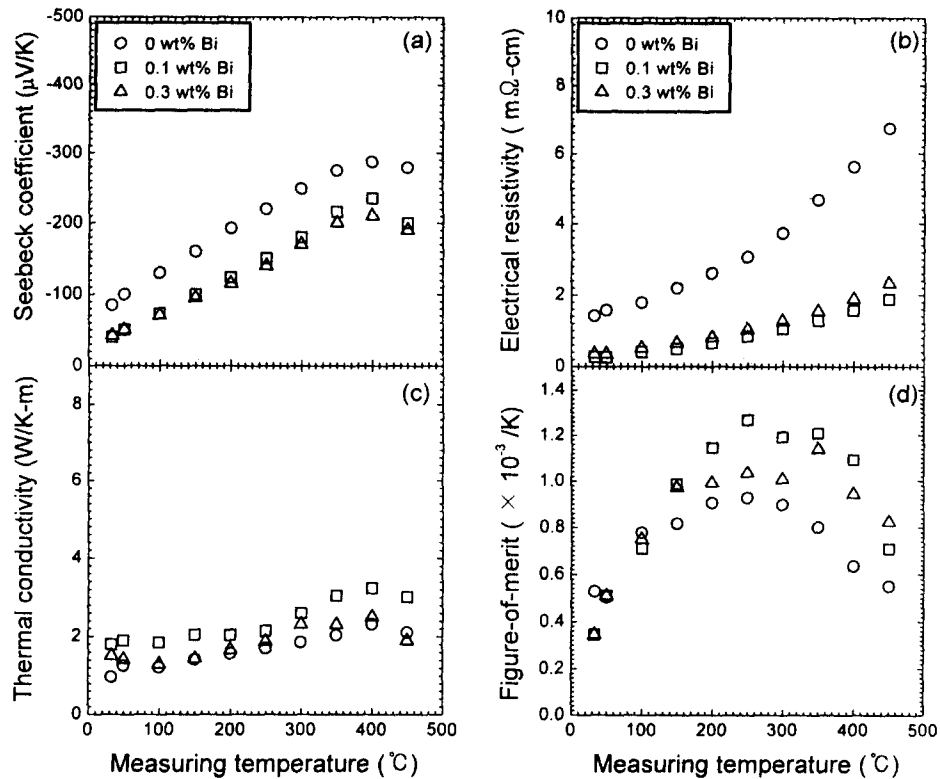


Fig. 7. (a) Seebeck coefficient, (b) electrical resistivity, (c) thermal conductivity, and (d) figure-of-merit of the PbTe mechanically alloyed and hot pressed at 750°C.

동도가 감소하며 이에 따라 전기비저항이 증가한다. 기계적 합금화로 제조한 PbTe 가압소결체의 열전도도는 약 1~5

W/K-m의 범위에서 변화하였으며, Bi의 첨가량이 증가함에 따라 전하에 의한 열전도도  $\kappa_{el}$ 의 증가로 총 열전도도가

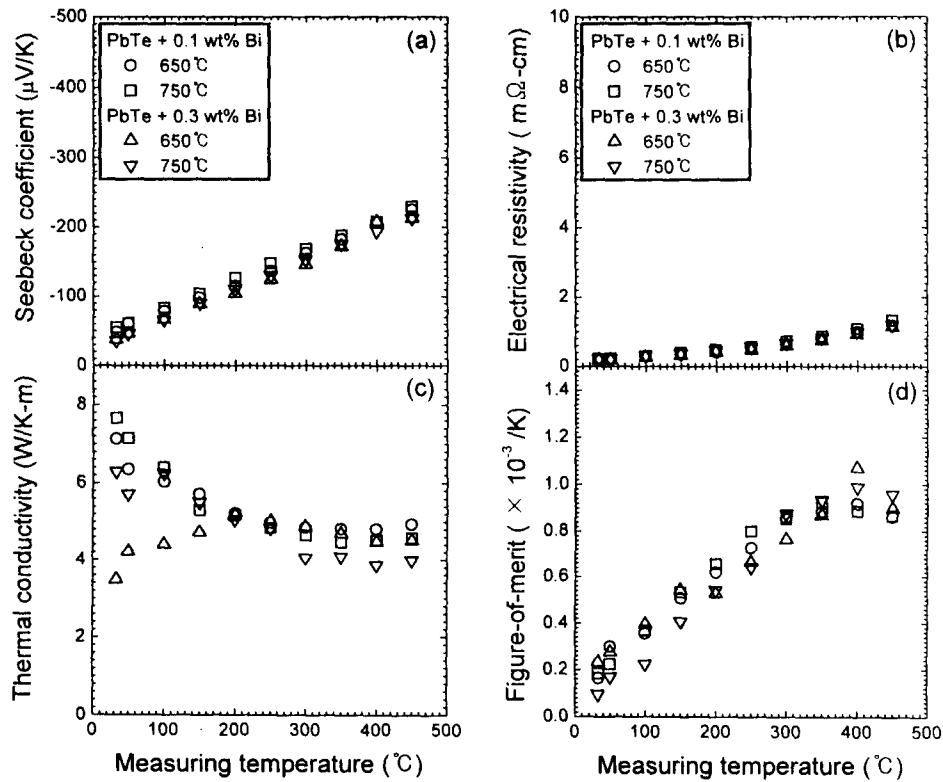


Fig. 8. (a) Seebeck coefficient, (b) electrical resistivity, (c) thermal conductivity, and (d) figure-of-merit of the PbTe fabricated by melting/grinding.

증가하였다. 기계적 합금화로 제조한 PbTe를 650°C에서 가압소결시에는 0.3 wt% Bi를 첨가한 시편이 200°C의 측정온도에서  $1.33 \times 10^{-3}/\text{K}$ 의 최대 성능지수를 나타내었으며, 750°C에서 가압소결시에는 0.1 wt% Bi를 첨가한 시편이 250°C에서  $1.27 \times 10^{-3}/\text{K}$ 의 최대 성능지수를 나타내었다. PbTe 단결정의 경우 0.2 wt% Bi를 첨가시 150°C에서  $1.39 \times 10^{-3}/\text{K}$ 의 성능지수를 나타낸다고 보고되고 있어<sup>21)</sup>, 기계적 합금화 공정을 이용하여 단결정에 필적하는 성능지수를 갖는 다결정 PbTe 가압소결체의 제조가 가능하였다.

0.1 wt% Bi 및 0.3 wt% Bi를 첨가하여 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe를 650°C와 750°C에서 가압소결한 시편의 열전특성을 그림 8에 나타내었다. 기계적 합금화로 제조한 PbTe 가압소결체와 비교시 용해/분쇄법으로 제조한 시편은 더 낮은 Seebeck 계수와 전기비저항을 나타내었다. 분말 제조공정에 따른 PbTe 가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항의 차이는 가압소결밀도 및 결정립 크기의 증가와 더불어 가압소결전 합금분말의 표면산화 정도와 Te 휘발 정도의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 기계적 합금화 공정은 분말의 반복되는 파괴와 냉간압접에 의해 진행<sup>16-17)</sup> 되기 때문에, 기계적 합금화로 제조한 합금분말은 용해/분쇄법으로 제조한 분말에 비해 훨씬 용이하게 산화될 수 있다. Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>에서는 격자내의 산소가 donor dopant로 작용한다고 보고되고 있으나,<sup>22)</sup> PbTe에서는 산소가 p형 dopant로 작용한다.<sup>19, 23)</sup> 용해/분쇄법으로 PbTe 합금분말을 제조시에는 용해공정중 증기압이 높은 Te이 Pb에 비

해 용이하게 휘발할 수 있으며, PbTe계에서 Te 공격자는 donor dopant로 작용한다. 따라서 분말 제조공정중 분말 표면의 산화정도가 심하며 또한 용해공정이 수반되지 않기 때문에 Te의 휘발에 의한 Te 공격자의 형성이 방지될 수 있는 기계적 합금화로 제조한 PbTe 가압소결체가 용해/분쇄법으로 제조한 시편에 비해 더 높은 전기비저항을 나타내며, 그 결과 Seebeck 계수가 증가하는 것으로 판단된다.

용해/분쇄법으로 제조한 시편은 저온 영역에서는 낮은 전기비저항에 기인하여 매우 높은 열전도도를 나타내었으나, 고온 영역으로 갈수록 기계적 합금화로 제조한 시편과 비슷한 열전도도를 나타내었다. 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe 가압소결체에서는 최대 성능지수를 나타내는 온도가 열전도도의 영향에 기인하여 기계적 합금화로 제조한 시편에 비해 고온으로 이동하였으며, 기계적 합금화법으로 제조한 시편에 비해 최대 성능지수가 저하하였다. 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe를 650°C와 750°C에서 가압소결시 0.3 wt% Bi를 첨가한 시편이 400°C에서 각각  $1.07 \times 10^{-3}/\text{K}$ 와  $0.99 \times 10^{-3}/\text{K}$ 의 최대 성능지수를 나타내었다.

#### 4. 결 론

1) 기계적 합금화 공정으로 제조한 PbTe를 가압소결시 Bi를 첨가하지 않은 시편에서도 음의 Seebeck 계수, 즉 n형 전도를 나타내었으며, 이는 기계적 합금화 공정중 분말 내에 형성된 격자 결함이 donor dopant로 작용하는데 기인한다.

2) 기계적 합금화로 제조한 PbTe 가압소결체가 용해/

분쇄법으로 제조한 시편에 비해 450℃까지의 측정온도 범위에서 더 우수한 성능지수를 나타내었다.

3) 기계적 합금화로 제조한 PbTe를 650℃에서 가압소결시 0.3 wt% Bi를 첨가한 시편이 200℃의 측정온도에서 단결정과 거의 동등한  $1.33 \times 10^{-3}/K$ 의 최대 성능지수를 나타내었다. 용해/분쇄법으로 제조한 PbTe 가압소결체에서 최대 성능지수를 나타내는 온도가 기계적 합금화로 제조한 시편에 비해 고온으로 이동하였으며, 0.3 wt% Bi를 첨가한 조성을 650℃에서 가압소결시 400℃에서  $1.07 \times 10^{-3}/K$ 의 최대 성능지수를 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구의 일부는 한국전기연구소의 지원에 의해 이루어졌으며, 일부는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소 주관으로 수행되었습니다.

### 참고 문헌

1. D. M. Rowe (ed.), "CRC Handbook of Thermoelectrics", CRC Press, Boca Raton (1995) p.503
2. T. Tsuno, M. Sakai, H. Watanabe, and M. Shinmei, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1993) 252
3. H. Arashi and H. Naito, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1993) 447
4. V. L. Kuznetsou, *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1996) 142
5. T. Kajikawa, *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1996) 343
6. D. M. Rowe (ed.), "CRC Handbook of Thermoelectrics", CRC Press, Boca Raton (1995) p.257
7. F. Fukuda, A. Onodera, and H. Haga, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1993) 24
8. A. Yanagitani, S. Nishikawa, Y. Kawai, S. Hayashimoto, N. Itoh, and T. Kataoka, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1993) 281
9. B. Y. Jung, S. E. Nam, D. B. Hyun, J. D. Shim, and T. S. Oh, *J. Korean Inst. Metals and Mat.*, **35** (1997) 153
10. H. J. Kim, J. S. Choi, D. B. Hyun, and T. S. Oh, *J. Korean Inst. Metals and Mat.*, **35** (1997) 223
11. B. A. Cook, B. J. Beaudry, J. L. Haringa, and W. J. Barnett, *Proc. 9th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1990) 234
12. J. L. Haringa and B. A. Cook, *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1996) 137
13. T. S. Oh, J. S. Choi, and D. B. Hyun, *Scripta Metall. Mater.*, **32** (1995) 595
14. T. C. Harman, J. H. Cahn and M. J. Logan, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 9
15. S. J. Silverman and H. Levinstein, *Phys. Rev.*, **94** (1954) 871
16. R. Sundaresan and F. H. Froes, *J. of Metals*, **8** (1987) 22
17. J. M. Schultz, J. P. McHugh, and W. A. Tiller, *J. Appl. Phys.*, **33** (1962) 2443
18. V. Fano, I. Ortalli, K. Pozela, and G. Meletti, *Proc. 14th Int. Conf. on Thermoelectrics* (1995) 182
19. R. Breschi and V. Fano, *J. Mater. Sci.*, **20** (1985) 990
20. R. Breschi, A. Olivi, A. Camanzi, and V. Fano, *J. Mater. Sci.*, **15** (1980) 918
21. L. Borissova, S. Plachkova, V. Vulchev, and G. Christakudis, *Proc. 1st European Conf. on Thermoelectrics* (1988) 171
22. D. M. Gel'fgat and Z. M. Dashevskii, *Inorg. Mat.*, **19** (1984) 1172
23. W. D. Lawson, *J. Appl. Phys.*, **23** (1952) 495