

Si 분산 조직의 p형 β -FeSi₂ 열전재의 제조 및 특성 (I) - 제조 조건에 따른 미세조직의 변화 -

민병규 · 김일호* · 이동희

연세대학교 금속공학과

*충주산업대학교 재료공학과

Preparation and Characterization of p-Type Thermoelectric β -FeSi₂ Containing Dispersed Si Phase (I) - Microstructural Evolution with Processing Conditions -

B. G. Min, I. H. Kim* and D. H. Lee

Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University, Seoul, 120-749

*Department of Materials Science and Engineering, Chungju National University, 380-702

(1998년 3월 20일 받음, 1998년 4월 27일 최종수정본 받음)

초 록 ($\text{Fe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$)₂Si₂ ($x \leq 1$) 조성으로, 용융법으로 제조한 α -Fe₂Si₅상의 잉곳을 730~850°C에서 4~20시간 열처리하거나, 기계적 합금화로 제조한 ϵ -FeSi와 Si상으로 구성된 분말을 760~850°C에서 10분간 가압통전소결함으로써 β -FeSi₂기지상에 Si이 분산된 미세조직을 얻을 수 있었다. 조성, 열처리 온도와 소결 온도에 따라 Si분산상의 크기와 간격이 각기 0.05~0.27 μm 와 0.2~0.6 μm 범위에서 변화하였다. 이와 같은 Si분산상에 의해 β -FeSi₂의 격자 열전도도가 감소되어 성능지수가 향상될 수 있을 것으로 기대된다.

Abstract The microstructures of finely distributed Si-phases in β -FeSi₂ thermoelectric matrix, were produced by heat-treating the melt-cast ingots of single α -Fe₂Si₅ phase at 730~850°C for 4~20 hours, or by resistance-hot-pressing the mechanically alloyed powders ordinarily consisting of ϵ -FeSi and Si phases at 760~850°C for 10 minutes of composition, ($\text{Fe}_{0.98}\text{Mn}_{0.02}$)₂Si₂ ($x \leq 1$). The size and interspacing of dispersed Si-phases were able to control within a range of 0.05~0.27 μm and 0.2~0.6 μm by variations of heat treatment temperature and sintering temperature as well as the composition, respectively. The dispersion of Si-phases was expected to be effective for the reduction of thermal conductivity responsible for the increment of thermoelectric figure of merit.

1. 서 론

성능지수 ($Z = \alpha^2 \sigma / k$: α = Seebeck 계수, σ = 전기전도도, k = 열전도도)가 높은 새로운 열전재료의 개발이 쉽지 않음에 따라, 기존의 여러 재료에 대해 열전도도의 감소를 유도하여 Z 값을 향상시키려는 연구가 많이 시도되고 있다.^{1,2)} 이러한 노력은 주로 전하 농도와 관련이 있는 σ 와 α 에 영향을 미치지 않으면서, phonon의 산란을 유발시키려는 방향으로 진행되고 있다.^{3~5)} β -FeSi₂는 중온 영역인 150°C~650°C에서 열적·화학적으로 안정하며, 온도에 따른 열전특성이 비교적 균일한, 원료가 풍부한 재료이다.⁶⁾ Fe:Si가 1:2인 화학양론적 조성은 Fe-Si상태도에서 유추되는 바와 같이, 제조시 몇 가지 상변화를 거친다. 즉, 용융상태에서 상온에 이르는 여러 변태과정 중에 β -FeSi₂상 외에 금속성의 α -Fe₂Si₅상⁷⁾과 ϵ -FeSi상⁸⁾, 그리고 Si상이 혼재하여 상호 변환하므로 순수한 β -FeSi₂상을 얻을 수 없다. 따라서, β -FeSi₂를 얻기 위해서는 제조과정에서 뿐만 아니라 후 열처리 등 복잡한 공정을 거치는 것이 통상적인

방법이다. 용해법으로 제조한 시편을 공석 변태온도(937°C) 이하에서 열처리 시, α -Fe₂Si₅상의 분해($\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$)에 의해 Si상과 β -FeSi₂상의 공석조직을 이루게 된다.⁹⁾ 이때 생성되는 공석조직($\beta + \text{Si}$)을 기지(β -FeSi₂) 내에 미세하게 분산시켜 phonon의 산란을 유발시킬 경우 열전도도가 저하되어 성능지수의 증가를 도모할 수 있을 것이다. 이 경우 분산 조직의 크기 및 분포가 적절하여, phonon의 평균자유행정(mean free path) 보다 작을 것이 요구된다.

용융·주조법 외에, 최근에는 Fe와 Si의 원소 분말을 혼합하여 기계적 에너지를 가하는 소위 mechanical alloying (M/A) 방법으로 여러 조성의 iron-silicides 분말을 제조할 수 있음이 알려졌다.^{10,11)} 그러나 M/A 분말을 구성하는 상은 열전성의 β -FeSi₂상 외에 여러 상들로 구성되어 있다. 그러므로, 소결시 β -FeSi₂상의 형성, 유지 및 공석변태에 의한 미세 분산 조직이 얻어져야 한다. 이를 위해 조성 및 열처리(소결) 조건의 변화와 분산상의 크기와 분율간의 상호 관련성을 알아낼 것이 요구된다.

본 연구에서는 미리 정한 조성의 고순도 Fe-Si계 잉곳을

제조한 후, 공석변태($\alpha \rightarrow \beta + \text{Si}$) 시 미세 분산상을 갖는 조직을 얻기 위해 여러 조건으로 열처리를 하였고, 기 발표한 방법¹²⁾으로 제조된 p형 β -FeSi₂의 M/A 분말을 사용하여 가압통전소결법으로 소결밀도 $\geq 95\%$ 의 견전한 소결체를 얻고, 소결온도 및 조성을 변화시켜 미세 분산을 유도하였다. 용융·주조법과 M/A 법으로 만들어진 이들 시편에 대해, 제조 및 후처리 조건의 변화에 따른 조직내의 분산상의 종류, 크기, 분율 및 분산 양상 등을 분석하였다.

2. 실험 방법

용융·주조 시편의 준비 및 열처리

순도 99.9% 이상의 Fe, Mn(p형 첨가 원소) 및 Si를 1×10^{-3} mbar의 진공에서 전자빔 용해 방법으로 용해·주조하여 높이 15mm, 직경 50mm의 disc형 잉곳을 제조하였다. 용해는 조성의 균질화를 위하여 5회 반복하였으며, α -Fe₂Si₅상의 공석분해에 의한 Si상의 분산효과를 조사하기 위하여 α -Fe₂Si₅단상의 조성이 되도록 Si함량을 70.0~74.5at% 범위 내에서 조성을 변화시켰다. p형 dopant인 Mn(99.9%)은 1.55at%과 1.44at% 두 가지 농도로 첨가하였다. 이를 위해 Fe : Mn의 비가 98 : 2가 되도록 고정하고, (Fe_{0.98}Mn_{0.02})_xSi₂에서 x를 0.8 및 0.7로 변화시켰다. (표 1의 I-0.8 및 I-0.7)

β +Si 복합상으로서의 공석분해를 위해 잉곳 시편을 Ar분위기 하에서 730, 770, 810 및 850°C에서 20시간 동안 열처리하였다. 한편 공석분해 과정 및 조직 변화를 단계별로 알아보기 위해, 최고 공석반응 온도인 810°C에서 열처리 시간을 각각 4시간, 8시간 및 20시간으로 변화시켰다.

M/A 소결 시편의 준비

M/A 분말은 Fe(순도 : 99.9%, 입도 ; 75~150 μ m)와 Si(>99.99%, <150 μ m) 분말 20g을 알루미나 재질의 attrition mill(용량 500ml, impeller 회전속도 1000rpm, 5 mm 직경의 alumina ball ; 전체 질량 200g)에 장입하여 50시간 동안 기계적 합금화하여 만들었다. 이때 p형 dopant 원소로 Mn(99.9%, <150 μ m) 분말을 (Fe_{0.98}Mn_{0.02})_xSi₂ 조성에서 x=1.0, 0.9, 0.8 및 0.7이 되도록 첨가하였다(표 1의 M-1.0, M-0.9, M-0.8 및 M-0.7). M/A 중의 산화방지 매체로 n-hexane(200ml)을 사용하였으며, 양압의 Ar이 전 공정동안 유지되도록 하였다. 제조된 분말의 합금화 정도와 합금화 중의 불순물 혼입 여부 등을 XRD 및 습식 화학분석법으로 조사한 결과, 그림 1과 표 2에서와 같이 원료 분말의 피크는 소멸되고 새로운 상이 형성되었으며, 합금화중 혼입될 것으로 우려되었던 불순물의 양이 적어 만족할 만한 상태였다.

Table 1. Chemical compositions of ingots and powders, prepared by electron-beam-melting and mechanical alloying, respectively.

designation		ingot		M/A-ed powder			
		I-0.8	I-0.7	M-1.0	M-0.9	M-0.8	M-0.7
(Fe _{0.98} Mn _{0.02})Si ₂		x=0.8	x=0.7	x=1.0	x=0.9	x=0.8	x=0.7
chemical composition (at%)	Fe	27.17	25.00	32.78	30.97	28.41	25.56
	Mn	0.57	0.62	0.68	0.71	0.74	0.67
	Si	72.26	74.28	66.54	68.32	70.85	73.77

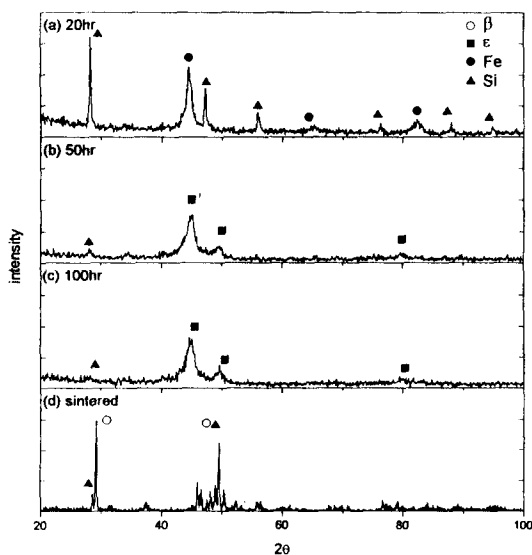


Fig. 1. XRD patterns of M-0.7 powders mechanically alloyed for (a) 20hours, (b) 50hours, (c) 100hours and XRD pattern of (d) sintered specimen.

가압통전소결 장치¹³⁾를 이용하여, 흑연 die에 분말(≈ 1 g)을 장입하고 진공 분위기 중에서(760~850°C의 온도 범위로) 속히 승온(2분 이내)하고, 5분간 유지한 후, 실온으로 냉각하여 가압소결하였다. 가압은 2단계 즉, 열적활성화를 이루기 위한 승온단계에서는 저압인 20MPa을, 그리고 소결온도에 도달 즉시 50MPa의 고압을 가하여 냉각시(≈ 3 분)까지 유지하였다.

용융·주조 잉곳 시편과, M/A 소결 시편들의 열처리 전후의 미세조직을 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였으며, 분산된 Si상의 크기 및 간격을 SEM 및 image analyser로 조사하였다.

Table 2. Impurity contents of M-0.8 powders mechanically alloyed for 50hours.

	C	Al	B	Ca	Co	Cr	S
content (wt%)	0.01	0.17	0.09	0.004	0.005	0.01	0.01

3. 결과 및 고찰

잉곳의 열처리 및 조직

잉곳 시편에 대한 열처리 전후의 XRD 분석 결과 중 일부를 그림 2에 나타내었다. 열처리 전에는 두 조성의 시편 모두 거의 α -Fe₂Si₅상으로만 존재하였다. 두 조성의 시편 모두 730~850 °C에서 4시간 이상 열처리함으로써 α -Fe₂Si₅상이 분해되어 β -FeSi₂상과 Si상 혼합조직의 시편을 얻었다. 730 °C에서 4시간 열처리한 시편의 XRD 분석 결과 (그림 2(b) 및 (c)), 공히 β -FeSi₂상과 Si상이 존재하였다. Si상의 주 피크인 28.5°의 (111) 피크와 β -FeSi₂상의 구분하기 힘든 두 피크 $2\theta=29.09^\circ$ (202) 및 29.18° (220) 값의 적분 강도의 비($\gamma = \frac{[Si_{(111)}]}{[\beta_{(202)} + \beta_{(220)}]}$)를 구한 결과, 그림 3과 같이 I-0.8과 I-0.7 시편 각각 ≈ 0.26 와 ≈ 0.18 로, I-0.7의 경우가 I-0.8 보다 Si상의 분율이 약 6% 정도 증가한 것을 알 수 있었다. 이는 분말의 조성을 Fe : Si=1 : 2 조성보다 인위적으로 Si을 과잉으로 포함케함으로써 단상으로 존재할 수 있는 Si상의 분율이 I-0.7의 경우가 I-0.8 보다 크기 때문이다. 그러나 같은 조성의 시편에 대한 열처리 온도와 시간에 따른 γ 의 변화는 미미하였다. 즉, 시편 중 Si상의 분율은 열처리 조건보다는 조성에 의해 결정됨을 알 수 있었다.

사진 1은 I-0.8 및 I-0.7 시편을 20시간 열처리 시, 열처리 온도에 따른 연마시편의 미세조직 변화를 보이는 SEM 사진이다. Si상으로 확인된 흰 영역이 열처리 온도가 상승함에 따라 조대해짐을 볼 수 있었다. Si상의 3차원적 모양을 관찰하기 위하여, 730 °C에서 20시간 열처리한 I-0.8시편에서, β -FeSi₂상을 선택적으로 에칭한 후 SEM으로 관찰한 결과를 사진 2(a)에 보였다. 2차원적인 미세조직에서 Si상의 형상이 lamella의 형태로 짐작되던 것과는 달리 비교적 균일한 간격을 갖는 가늘고 긴 rod 형태임을 알 수 있었다.

그림 4 (a) 와 (b)는 두 조성의 용융·주조 잉곳 시편에 대한 열처리 온도에 따른 Si분산상의 평균크기와 Si상간의

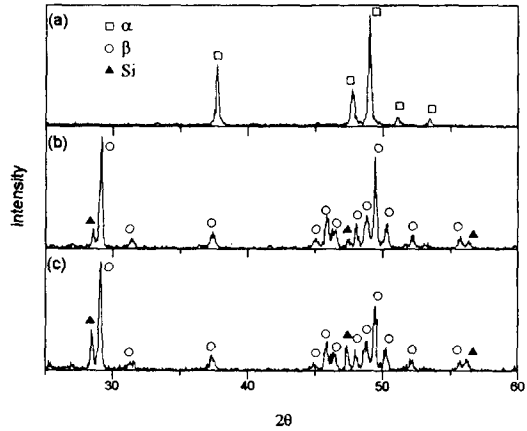


Fig. 2. XRD patterns of ingot specimens ; (a) as-cast specimen, (b) I-0.8 specimen and (c) I-0.7 specimen heat-treated at 730 °C for 4 hours.

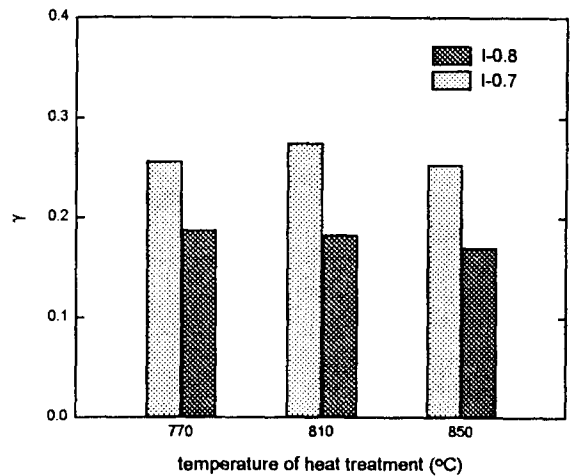


Fig. 3. Ratios($\gamma = [Si_{(111)}]/[\beta_{(202)} + \beta_{(220)}]$) of integrated XRD peaks of ingot specimens heat-treated for 20hours.

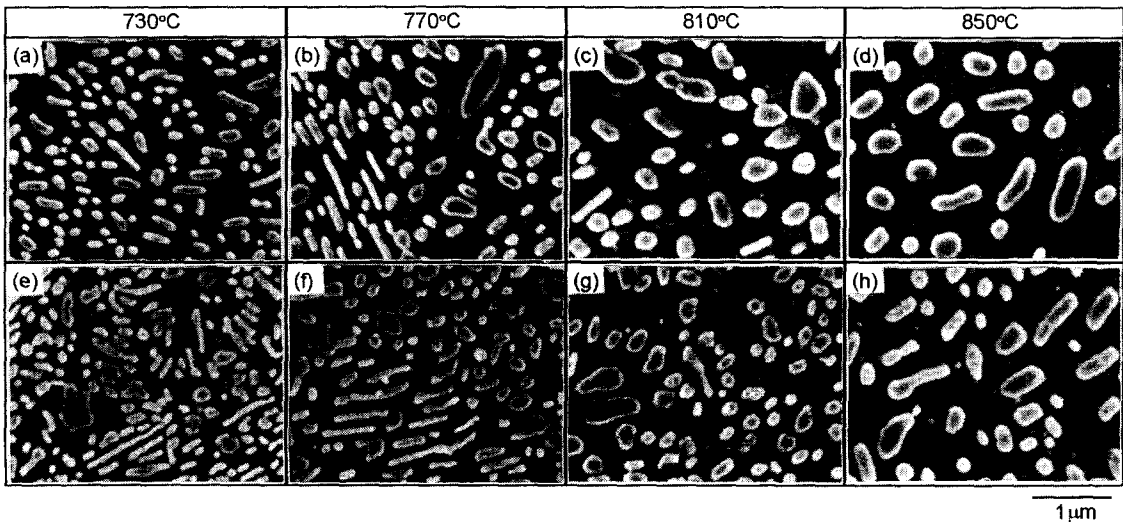


Photo 1. SEM micrographs of I-0.8 specimens (a)~(d) and I-0.7 specimens (e)~(h), heat-treated at various temperatures for 20hours. (a) and (e) : 730°C, (b) and (f) : 770°C, (c) and (g) : 810°C, (d) and (h) : 850°C

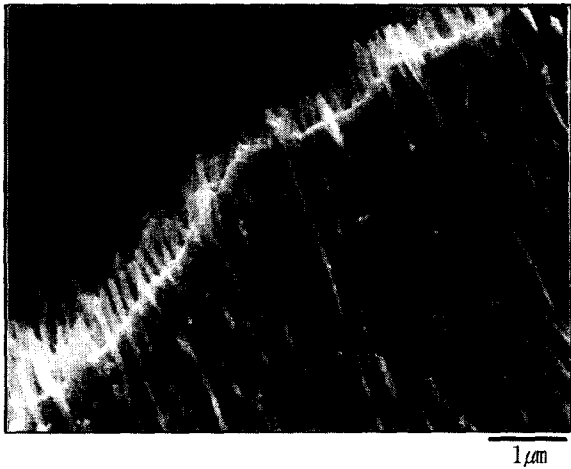


Photo 2. SEM micrograph showing morphology of Si-phases after selective etching of β -FeSi₂ phase in heat-treated ingot specimen.

평균 간격을 line intercept법으로 구한 결과를 보인 것이다. 전반적으로, 열처리 온도의 상승과 시간이 길어짐에 따라 분산상의 크기 및 Si상들간의 간격이 증가하였다. 이는 보고한 바와 같이¹⁴⁾ 공석조직의 조대화가 α -Fe₂Si₃상 내에서 Fe와 Si의 상호확산에 기인하므로 온도 상승이 확산을 증진시키기 때문이다.

Si분산상의 평균 크기는 열처리 온도가 730℃에서 850℃로 증가함에 따라 $\approx 0.11\mu\text{m}$ 에서 $\approx 0.27\mu\text{m}$ 까지 변화하였으나, 동일한 온도에서는 열처리 시간에 따른 Si 분산상의 크기 변화는 거의 관찰되지 않았다. (그림 4 (b))

M/A 분말의 소결 및 조직

표 1에서 보는 바와 같이, M/A 분말의 화학조성은 최초에 장입한 원료 분말의 구성비와 큰 차이를 보이지 아니하였다. 즉, Fe와 Si의 조성은 1% 이내의 변화를 보여 실험 오차 범위내로 볼 수 있었다. M/A 시 알루미늄 ball 및 vial로부터 유입될 것으로 우려되었던 Al과 탄소에 대하여

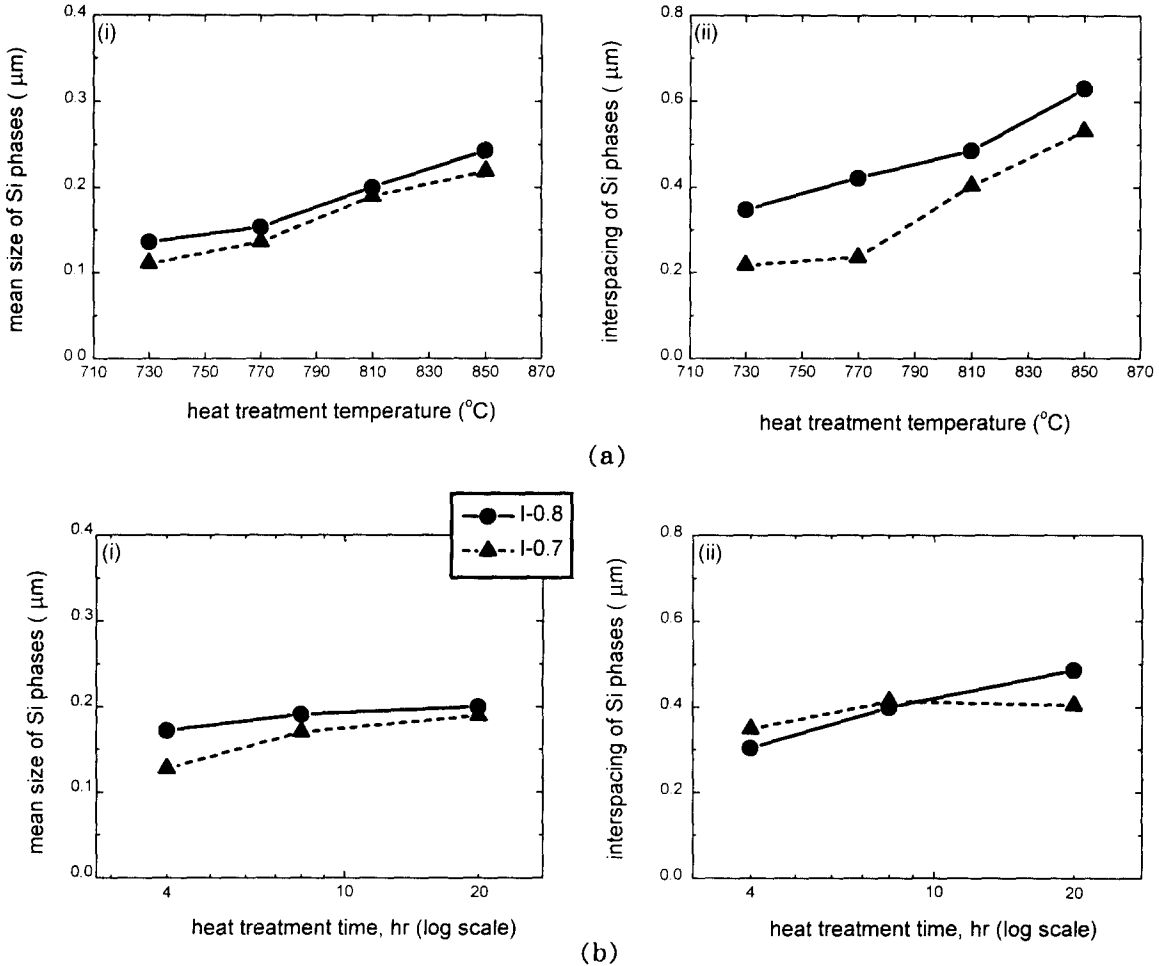


Fig. 4. (a) Variations of (i) mean size and (ii) interspacing of Si dispersoids with heat treatment temperature(heat-treated for 20hours). (b) Variations of (i) mean size and (ii) interspacing of Si dispersoids as a function of heat treatment time at 810°C and composition.

정밀 분석한 결과, 분말내의 전체 Al의 양은 최대 0.17%, 탄소함량은 0.01%로 낮은 수준이었으므로 50시간까지의 장시간 M/A에 의한 불순물의 혼입 영향은 무시 가능하였다. 입도 분석기로 조사한 분말의 평균 입도는 50시간 M/

A 시, 1.2~1.6 μm 로써 원료분말의 입도 ($\leq 150\mu\text{m}$)에 비해 매우 미세하였다. (표 3) 또한 입도분포는 정규분포였으며, 분포곡선의 반가폭은 대략 0.7 μm 였다. (그림 5)

20시간 미만의 M/A 분말 내에 존재하는 상은 주로 원

Table 3. Mean particle size and half-width for the mechanically alloyed powders collected from similar distribution curves in Fig. 5.

	(μm)			
designation	M-1.0	M-0.9	M-0.8	M-0.7
mean particle size	1.36	1.60	1.40	1.21
half-width of distribution	0.69	0.61	0.78	0.68

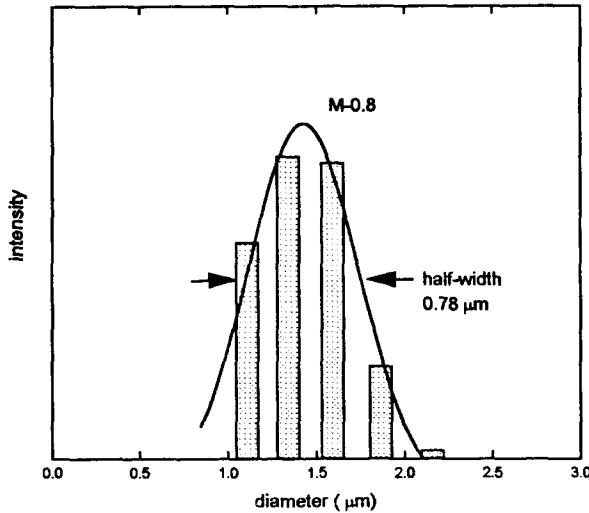


Fig. 5. Particle size distribution of M-0.8 powders mechanically alloyed for 50hours.

료분말인 Fe와 Si로 이루어져 있었다. 그러나 M/A 시간이 그 이상 경과됨에 따라 각 원소의 XRD 피크들이 점차 소멸되고, ε-FeSi상의 생성과 함께 피크 폭이 넓어져, 분말의 미세화와 더불어 기계적 변형에 따른 결정 격자의 왜곡이 점차 심함을 알 수 있었다. 본 실험에서 50시간 이상 M/A 한 분말은, 실험에 사용한 조성에 상관없이 ε-FeSi상과 Si상으로 이루어져 있었다. (그림 1)

평균입도 1.4μm의 분말을 760~850℃ 범위에서 가압통전소결함으로써 이론 밀도의 95% 이상인 매우 치밀하고 건전한 소결체를 얻었다. 이는 ① 분말내에 잔존하는 M/A에 의한 내부변형 효과와 ② ε-FeSi상+Si→β-FeSi₂상의 변태시 발생하는 합성열 (ΔH_f = -10.1kJ/mole)¹⁵⁾이 소결 중의 치밀화에 도움이 되었기 때문으로 생각된다.

각 조성의 M/A 소결 시편의 XRD 결과 (그림 1)와, 투과전자현미경의 bright field image (사진 3(a)) 및 SAD pattern (사진 3(b))으로부터, β-FeSi₂상의 합성과 함께 여분의 Si상이 분산되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 SAD 사진에, 기지재인 β-FeSi₂상의 여러 spot pattern과 Si상의 ring pattern이 균일하게 중첩되어 나타난 것으로 미루어 Si상이 기지재에 대해 방향성을 보이지 않음을 알 수 있었다. 소결체가 주로 β-FeSi₂상과 Si상으로 된 혼합 조직을 이루고 있다는 것은, 용융·주조 등의 방법으로 β-FeSi₂상의 재료를 얻기 위해 거쳐야 하는 (α-Fe₂Si₃상 + ε-

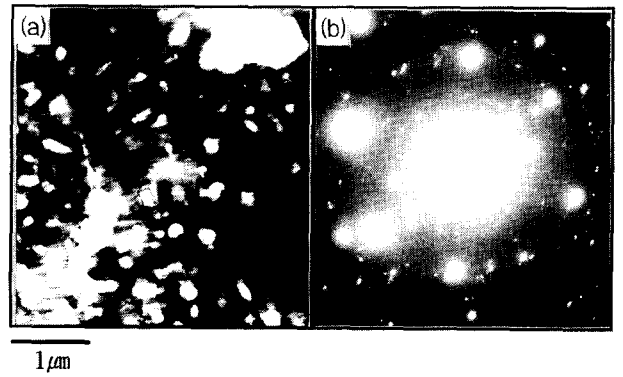


Photo 3. (a) TEM image and (b) S.A.D pattern of M-0.8 specimen sintered at 820℃.

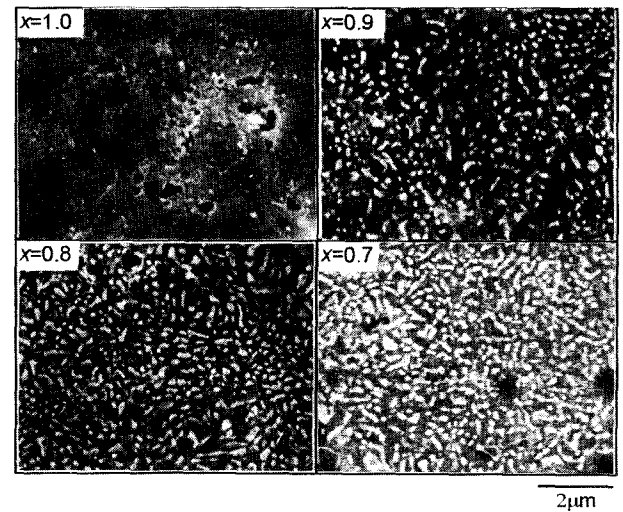


Photo 4. SEM micrographs of sintered M/A specimens of various x values in (Fe_{0.9x}Mn_{0.02})₂Si₂ (mechanically alloyed for 50hours and sintered at 760℃).

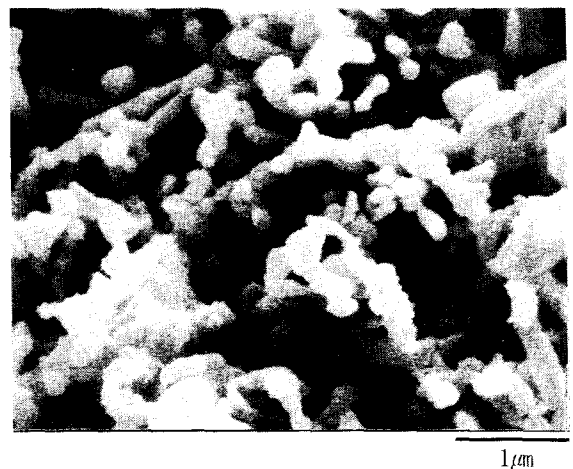


Photo 5. SEM micrograph showing morphology of the sintered specimen from mechanically alloyed powders after selective etching of β-FeSi₂ phase.

FeSi상)→β-FeSi₂상으로의 변태 열처리 과정이 필요 없음을 뜻하는 것으로 매우 중요한 사항이다.

M/A 분말을 760℃에서 가압통전소결한 조성별 시편의 미세조직은 사진 4와 같이, β-FeSi₂상과 Si상이 복합된 구

조를 보였다. 분산 잔류하는 Si상의 3차원적 양상을 알아보기 위하여 β -FeSi₂상을 선택적으로 에칭한 후 SEM으로 관찰하였다(사진 5). Si상이 “산호”처럼 집합·밀집한 구조(colony)가 공간에 두루 분산된 형태를 보였다. Si상의 aspect ratio는 대략 5에 가까웠으며 rod의 굵기와 길이는 앞서의 잉곳 시편에서와 같은 형태로 소결온도에 따라 변화하였다. 같은 조성의 잉곳 시편 열처리 시 얻은 공석조직에서와 같은 Si상의 방향성을, 이들 M/A 소결 시편에서는 관찰할 수 없었다. 즉, 잉곳 시편을 열처리한 경우 α -FeSi₅모상의 결정방위에 관련하여 방향성을 갖는 공석조직이 발달한 반면, M/A 소결 시편의 경우에는 수 μ m 크기 이내의 ϵ -FeSi₂상과 Si상의 합성에 의해 미세조직은 방향성을 나타내지 않았다.

그림 6은 조성과 소결온도를 달리한 M/A 소결 시편의 2차원적 연마 조직으로부터 구한 Si상의 평균입도 및 상간의 간격이다. Si상의 평균입도는 소결온도가 상승할수록 점차 커지는 경향을 나타내었으나 조성에 따른 차이는 거의 없었다(그림 6(a)). 즉, 이차원적 평균입도는 본 실험의 조성 범위 내에서 Si상의 부피분율과 무관하고 주로 소결온도에 의존함을 알 수 있었다. 반면에, Si상들의 간격은 소결온도의 변화 및 x의 증가와 함께 증가하였다(그림 6(b)). 이는 그림 7에 보인 바와 같이 x가 증가할수록 Si상의 부피 분율이 감소하는 경향이 소결온도에 의한 영향보다 현격하다는 사실과 관계 있기 때문이다. 따라서 소결체의 조성과 소결온도를 조절함으로써 β -FeSi₂상의 열전성질에 영향을 미칠 것으로 기대되는 Si상의 분산(크기, 부피 분율 및 평균 간격) 조절이 가능함을 알 수 있다. 미세한 Si상간의 간격이 수 μ m 이하인 경우, 열전성 β -FeSi₂ 내에서의 phonon 평균 자유 행정⁽⁶⁾에 유사하거나 작아짐으로 phonon

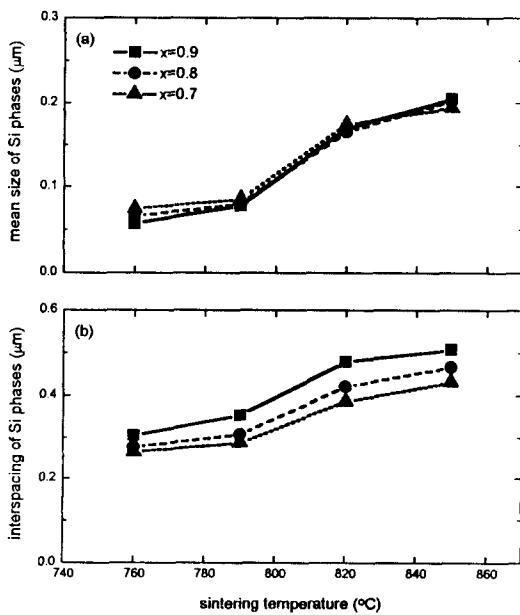


Fig. 6. Variations of (a) mean size and (b) interspacing of dispersed Si-phases as a function of sintering temperature and composition.

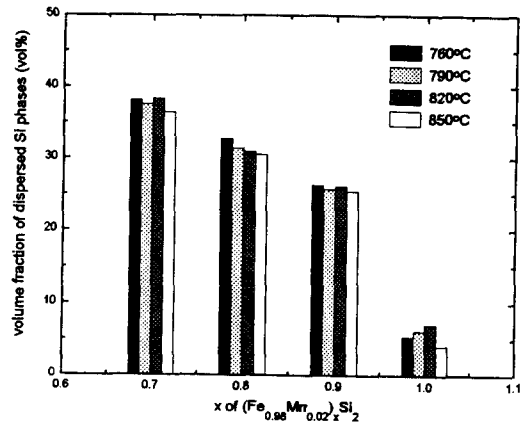


Fig. 7. Volume fraction of Si phase in β -FeSi₂ matrix v.s. sintering temperature and composition.

산란기구에 의한 열전도도의 감소가 예상된다. 즉 미세 분산 Si상 사이의 거리가 phonon의 평균자유행정 크기 이하 이면 충분히 산란체로 작용할 수 있기 때문이다. 따라서 M/A 분말 소결체의 열전도도(k), 결국 Z값을 개선할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

중온용 열전재료인 p형 β -FeSi₂에 대한 열전성능의 향상을 위한 연구의 일환으로, 미세조직을 제어하여 분산상의 phonon산란 효과를 시도한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용융법으로 제조한 α -FeSi₅단상으로 구성된 잉곳의 열처리 또는 ϵ -FeSi₂상과 Si상으로 이루어진 M/A 분말의 소결에 의해, β -FeSi₂기지내에 미세한 Si상 분산형태의 미세 조직을 유도할 수 있었다.
- 2) 잉곳 시편의 경우 730~850°C 사이의 온도에서 4~20시간 열처리를 행함으로써, 그리고 M/A 분말의 경우 760~850°C에서 단시간(10분) 소결을 통하여, Si상의 크기 및 이들의 기지내에서의 상간의 간격을 각각 0.05~0.27 μ m와 0.2~0.6 μ m 이내에서 변화시킬 수 있었다.
- 3) 이러한 Si상의 미세한 분산은, 기 알려진 β -FeSi₂재료 중의 phonon 평균자유행정에 대응하는 것으로 열전도도에 미치는 격자 열전도도의 감소가 예상되므로 결과적으로 열전 성능의 향상을 기할 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. C.M. Bhandari, Minimizing the thermal conductivity, D.M. Rowe, CRC handbook of thermoelectrics, CRC press, (1995), p55.
2. H.J. Goldsmid, Electronic refrigeration, Pion Ltd., London, (1986), p73.
3. K-W. Jang and D-H. Lee, Proc. 12th ICT, 115 (1993).
4. N. Scoville, C. Bajgar, J. Rolfe, J.-P. Fleurial and J. Vandersande, Proc. 13th ICT, 110 (1995).

5. D.W. Rowe and V.S. Shukla, *J. Appl. Phys.*, **52** (12), 7421 (1981).
6. R.M. Ware and D.J. McNeill, *Proc. IEE*, **111** (1), 178 (1964).
7. U. Birkholz and J. Schelm, *Phys. Rev. B*, **7** (6), 2710 (1973).
8. D.J. McNeill and R.M. Ware, *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 1517 (1964).
9. B-G. Min, Y-H. Eun and D-H. Lee, *Proc. 3rd IUMRS-ICA*, 185 (1995).
10. H. Nagai, *Materials Transaction, JIM*, **36** (2), 363 (1995).
11. M. Umemoto, *Materials Transactions, JIM*, **36** (2), 373 (1995).
12. 민병규, 이동희, 한국재료학회 춘계학술발표회 초록집, 64 (1997).
13. 최국선, 김진영, 이동희, 대한금속학회지, **30** (8), 904 (1992).
14. 은영호, 민병규, 이동희, 한국전자현미경학회지, **25** (3), 90 (1995).
15. K. Maex and M.V. Rossum, *Properties of Metal Silicides*, Inspec Pub., London, (1995) p56.
16. G. Waldecker, H. Meinhold and U. Birkholz, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **15**, 143 (1973).