

β-FeSi₂의 열전변환특성에 미치는 분말산화의 영향

배철훈[†] · 河本邦仁*

인천대학교 신소재공학과

*名古屋大學校 應用化學科

(2003년 7월 14일 접수; 2003년 9월 8일 승인)

The Effect of Powder Oxidation on the Thermoelectric Properties of β-FeSi₂

Chul-Hoon Pai[†] and Kunihito Koumoto*

Department of Materials Science and Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea

*Department of Applied Chemistry, Nagoya University, Nagoya 464-01, Japan

(Received July 14, 2003; Accepted September 8, 2003)

초 록

FeSi₂의 열전물성에 있어서 산소의 역할을 규명하기 위해서, 고온상(α+ε)과 저온상(β) FeSi₂ 시료에 대해 산화처리에 따른 열전물성 측정 및 분석실험을 행하였다. 산화에 의해 소결밀도가 감소하였으며, 반도체상으로의 전이도 방해되었다. 모든 시료에서 도전율과 열전도율은 산화처리시간과 함께 감소하였다. 순수한 FeSi₂ 및 고온상(α+ε)을 산화처리한 시료의 Seebeck 계수는 작은 양의 값을 나타낸 반면에, 저온상(β)을 산화처리한 FeSi₂는 음의 값을 나타내었으며 약 500 K 부근에서 최대값을 나타내었다. 또 산화시간과 함께 최대값도 증가하였다.

ABSTRACT

For the purpose of making clear the role of oxygen in the thermoelectric properties of FeSi₂, thermoelectric measurements and spectroscopic characterization were conducted for the oxidized specimens fabricated from (α+ε)-phases and/or β-phase. Addition of oxygen to FeSi₂ prevented both densification during sintering and transformation from metallic phases to semiconducting phase during annealing treatment. In all specimens, electrical conductivity and thermal conductivity decreased with oxidation time. The Seebeck coefficient was positive and small for pure FeSi₂. And/or the oxidized specimens fabricated from (α+ε)-phases. However, it was negative and showed a maximum peak at about 500 K for the oxidized FeSi₂ fabricated from β-phase. The value of maximum peak increased with oxidation time.

Key words : β-FeSi₂, ε-FeSi, α-Fe₂Si₅, Powder oxidation, Electrical conductivity, Seebeck coefficient, Thermal conductivity, Figure of merit

1. 서 론

종류가 다른 두개의 물질 a와 b를 연결시켜서, 두개의 접합부를 가진 회로를 제작하고, 이 접합회로의 한쪽 접합부를 가열하여 고온으로, 다른 쪽의 접합부를 저온으로 유지하면, 스위치를 개방한 두 개방회로의 단자간에는 접합부 온도차에 대응하는 개방전압이 발생한다. 이 현상을 Seebeck 효과라 하며, 발생하는 전압을 열기전력이라고 한다. 이것은 온도차를 구동력으로 해서, 고체 중의 전류 캐리어가 고온측에서 저온측으로 이동하여, Fermi 레벨의 경사도와 캐리어의 차이에 의한 전장이 함께 작용하는 형태로 열기전력이 발생하는 것이다. 캐리어가 전자이면 저

온측에 부(-)의 전하가, 정공이면 정(+)의 전하가 모이기 때문에, 온도차 1 K에서의 열기전력인 Seebeck 계수(부호를 포함) α를 다음의 식으로 정의하면, 그 부호를 갖는 캐리어가 존재하는 것을 알 수 있다.

$$\alpha = -\Delta V / \Delta T = -(V_h - V_c) / (T_h - T_c)$$

즉, α > 0이면 정(+)의 전하를 갖는 캐리어가, α < 0이면 부(-)의 전하를 갖는 캐리어가 존재하게 된다. 열전에너지 변환이라는 것은, 이러한 원리에 의해서 열에너지를 전기에너지로 변환시키는 것을 말한다.

열전변환효율은 시스템의 고온부와 저온부의 온도차가 클수록, 열전재료의 성능지수 Z (Z = σα²/κ)가 증가할수록 높아진다.^{1,2)} 여기서 σ는 도전율, α는 Seebeck 계수, κ는 열전도율을 나타낸다. Wiedemann-Franz-Lorenz 법칙에 의하면 금속의 경우 열전도율과 도전율의 비가 일정하므로 높은 성능지수를 얻는 것은 불가능하다. 반면 반도체의

[†]Corresponding author : Chul-Hoon Pai
E-mail : paichlab@incheon.ac.kr
Tel : +82-32-770-8277 Fax : +82-32-762-1698

경우 도전율에 비해 열전도율이 상대적으로 높아지게 되므로 중원소 화합물, 격자의 고용효과 및 비정질화에 의한 무질서도를 부여할 필요가 있다. 이론적으로 보면 이 세가지 변수는 캐리어농도에 따른 함수이므로 성능지수의 최대값은 반도체 물질에서 나타나게 된다. 따라서 재료공학적인 측면에서는 Seebeck 계수와 도전율이 큰 재료를 선택하여 미세구조 및 결정구조제어에 의해 열전도율을 낮추고자하는 방법이 이용되고 있다.

본 연구에서의 FeSi₂는 비교적 큰 Seebeck 계수값을 지니고 도전율도 높은 재료이며, 산화분위기에서는 표면에 치밀한 산화층이 형성되어 그 이상의 산화가 진행되지 않기 때문에 1000 K 정도의 고온까지 안정하게 사용할 수 있다. 또한 기계적인 강도도 크고 재료자원도 풍부하고 열전물성에 미치는 순도의 영향도 다른 재료와 비교시 거의 없기 때문에 최근 주목받고 있는 열전재료이다.^{3,5)} Fe-Si계 재료는 1212°C의 용융점 이하의 고온에서는 금속성의 ε-FeSi상과 α-Fe₂Si₅상이 존재하고, 포석반응에 의해 970°C 이하에서 반도체의 β-FeSi₂가 안정하게 된다. 따라서 반도체인 β-FeSi₂상을 열기 위해 장시간 열처리가 필요하다는 단점도 있다.⁶⁻⁸⁾

Matsubara 등은 이온클러스터빔(ICB)법으로 제작한 Fe-Si-O계 박막이 mV 수준의 대단히 큰 Seebeck 계수를 지니는 것을 보고하였다.^{9,10)} 그러나 박막재료로서는 큰 전류를 흘릴 수가 없어서 발전을 목적으로 하기에는 실용적이지 못하고, 또 그 기구도 아직 명확히 규명되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 벌크상인 무첨가 FeSi₂ 분말의 산화처리가 열전변환특성에 미치는 영향에 관해 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료제작

출발원료로서 상용 β-FeSi₂(고순도화학제; 순도 99.9%, α상+ε상)분말을 사용해서 불밀(지르코니아제)로 100시간 분쇄하였다. 분말상으로 어닐링해서는 완전한 β상으로 전이되지 않기 때문에, 원료분말(α상+ε상)에 바인더로 PVA를 1 wt% 첨가해서 성형한 뒤, 400°C 부근에서 바인더를 제거한 후, Ar-H₂ 분위기중 1150°C에서 10시간 소결하였다. 또 XRD로 완전히 반도체인 β상으로 판단될 때까지 진공중 820°C에서 어닐링하였다. 얻어진 β-FeSi₂를 평균 입경 2 μm 정도로 분쇄하고, Ar-O₂ 혼합가스 분위기중에서 산소분압을 1~10⁻³ atm으로 제어하며 850°C에서 시간(0~28시간)을 변화시키며 산화처리하였다. 또 산화처리한 분말에 바인더를 첨가해서 성형하고 Ar-H₂ 분위기에서 1150°C에서 10시간 소성, 진공봉입해서 200시간 어닐링해서 측정용 시료를 제작하였다.

또한 비교를 위해 동질의 출발원료(α상+ε상)를 100시간

분쇄한 후, 산소분압을 10⁻² atm으로 제어하며 850°C에서 12시간 산화처리하였다. 산화처리한 분말을 앞에서 설명한 방법과 동일하게 측정용 시료를 제작하였다. 제조한 시편들의 상분석을 X-선 회절분석 및 XPS로 행하였다.

2.2. 열전반도물성의 측정

도전율과 Seebeck 계수는 백금페이스트로 전극처리한 동일한 시편을 사용하여 150~600°C, Ar 분위기에서 측정하였다. 도전율은 직류 4단자법으로 측정하였으며, 측정 시편 양단에 고정시킨 두 R-type 열전대 중의 백금선을 통하여 일정한 전류를 공급하고, 안쪽의 백금선을 사용하여 기전력을 측정하였다. Ohmic성의 확인을 위하여 전류의 공급방향을 정방향과 역방향으로 변화시켰으며, 얻어진 기전력의 평균치로부터 도전율을 산출하였다.

열기전력을 측정하기 위하여 시편의 한쪽 끝 부근에 설치한 알루미늄나 보호관 속으로 냉각 공기를 흘려 시편내에 온도구배를 발생시켰다. 양 끝 사이의 온도차는 공기량을 변화시켜 2~10 K가 되도록 조절하였다. 온도차와 열기전력의 관계가 모든 경우에서도 직선적이었으며, 이 직선의 기울기로부터 Seebeck 계수를 구하였다.

또한, Harman법¹¹⁾을 이용해서 열전도율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FeSi₂의 산화속도

900°C 부근에서 β상으로부터 (α+ε)혼합상으로 상전이가 일어나기 때문에 산소분압을 변화시키면서 850°C에서 산화실험을 행하였다. FeSi₂의 산화를 열중량법(TG)으로 측정하고, 산화속도와 산화처리에 의해 생성하는 물질의 동정을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

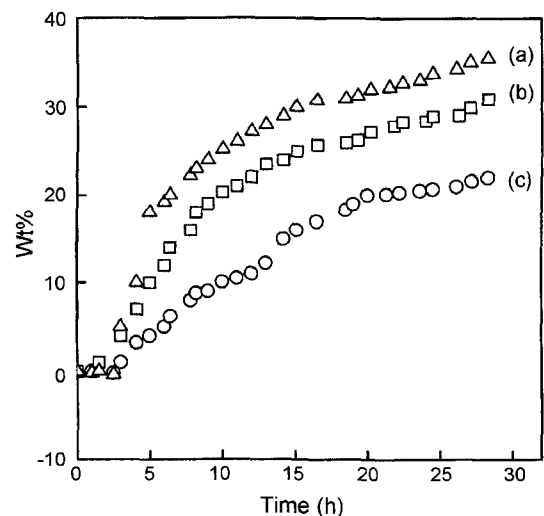


Fig. 1. Weight variations by oxidation; (a) Po₂=1 atm, (b) Po₂=1.0×10⁻² atm, and (c) Po₂=1.0×10⁻³ atm (at 850°C).

Fig. 1로부터 산소 도입량의 증가에 따라 산화 정도가 큰 것을 확인할 수 있었으며, 승온과정에서 나타나는 약간의 중량감소는 시료에 함유되어 있던 소량의 유기물 또는 수분에 의한 것으로 사료된다.

그 중량증가를 산화에 의한 산소의 중량으로 생각하면, Fig. 2에 나타난 것과 같이 산화층의 두께(X)는 산소분압이 1 및 10^{-2} atm의 경우는 대수법칙($x=k_1-k_2 \ln t$)에

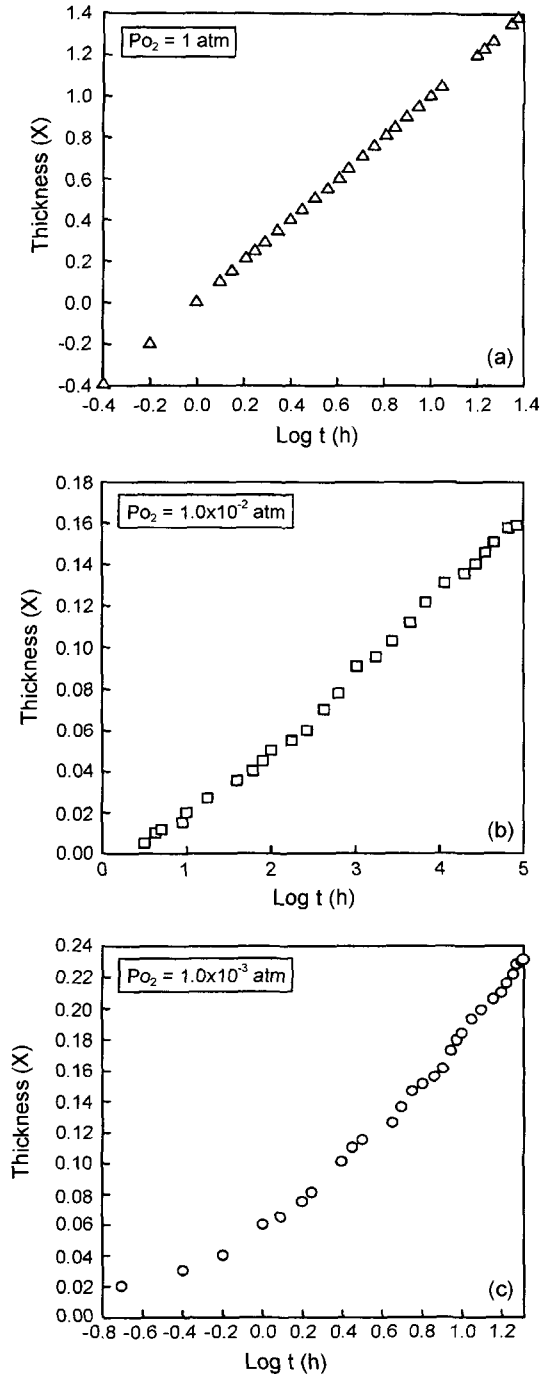


Fig. 2. Thickness of oxidation layer vs. time; (a) $P_{O_2}=1 \text{ atm}$, (b) $P_{O_2}=1.0 \times 10^{-2} \text{ atm}$, and (c) $P_{O_2}=1.0 \times 10^{-3} \text{ atm}$.

10^{-3} atm 의 경우는 포물선법칙($x=(kt)^{1/2}$)에 따르는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과로부터 본 연구에서는 산화가 그다지 진행되지 않고 산소함유량의 제어가 용이할 것으로 사료되는 산소분압, 즉 10^{-2} atm 에서 FeSi_2 분말의 산화처리를 행하였다.

3.2. 고온상($\alpha+\epsilon$)에서의 산화와 열전변환특성

출발원료인 ($\alpha+\epsilon$)혼합상을 산화처리한 공정합금분말로부터 얻은 시료를 10시간 및 200시간 어닐링 처리한 경우의 도전율의 온도의존성을 각각 Figs. 3과 4에 나타내

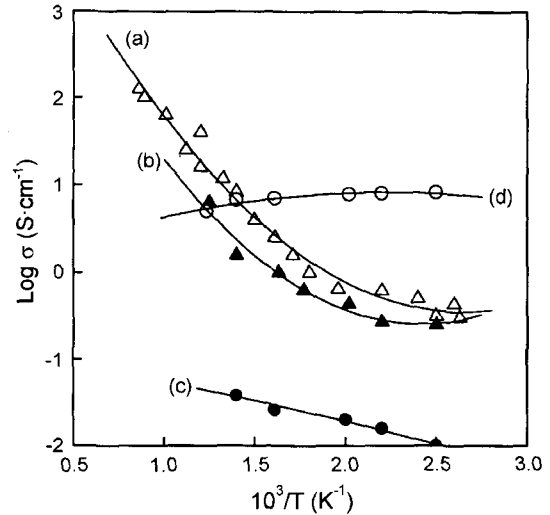


Fig. 3. Temperature dependence of electrical conductivity for the 10 h annealed specimens fabricated from ($\alpha+\epsilon$)-phases; (a) non-oxidized, (b) oxidized for 1 h, (c) oxidized for 3 h, and (d) oxidized for 5 h.

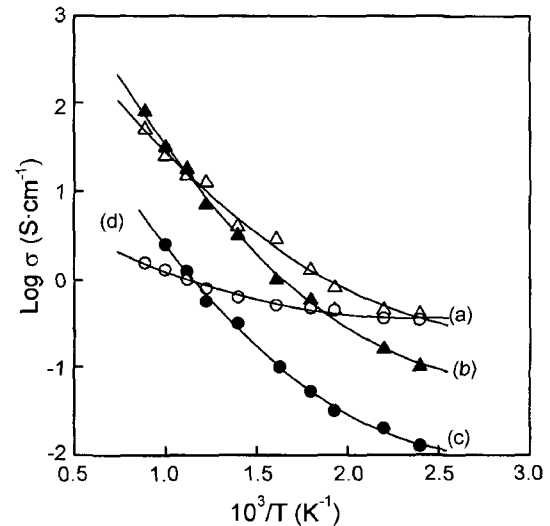


Fig. 4. Temperature dependence of electrical conductivity for the 200 h annealed specimens fabricated from ($\alpha+\epsilon$)-phases; (a) non-oxidized, (b) oxidized for 1 h, (c) oxidized for 3 h, and (d) oxidized for 5 h.

었다. 10시간 어닐링한 시료(Fig. 3)에 있어서는 산화시간의 증가에 따라서 도전율이 감소하는 것을 알 수 있으며 특히 5시간 산화처리한 시료의 경우는 도전율의 온도의존성이 거의 없고 금속전도성에 가까운 것을 알 수 있다. 그러나 200시간 어닐링하면 5시간 산화처리한 시료도 온도의존성이 반도체성으로 변화하는 것을 알 수 있다(Fig. 4). 이 결과는 10시간의 어닐링으로는 ($\alpha+\epsilon$)상으로부터 β 상으로의 상전이가 완전하게는 진행되지 못함을 나타낸다.

또 10시간 및 200시간 어닐링 처리를 한 경우의 Seebeck 계수의 온도의존성을 각각 Figs. 5와 6에 나타내었다. 모

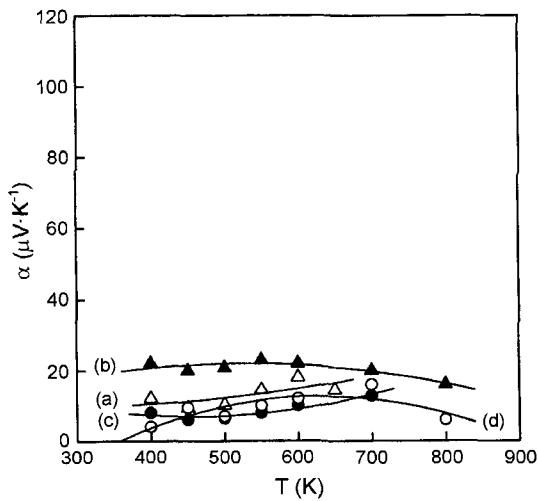


Fig. 5. Temperature dependence of the Seebeck coefficient for the 10 h annealed specimens fabricated from ($\alpha+\epsilon$)-phases; (a) non-oxidized, (b) oxidized for 1 h, (c) oxidized for 3 h, and (d) oxidized for 5 h.

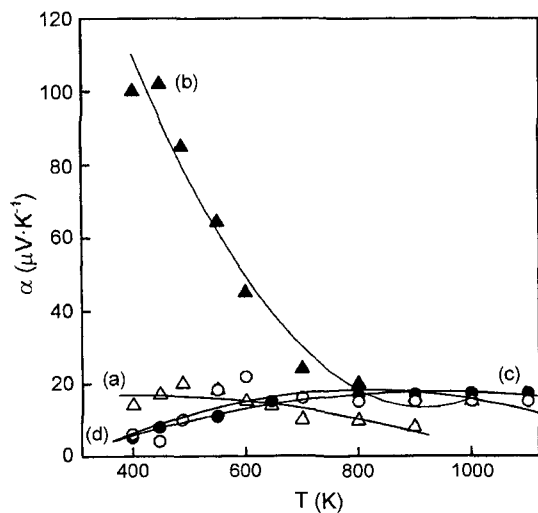


Fig. 6. Temperature dependence of the Seebeck coefficient for the 200 h annealed specimens fabricated from ($\alpha+\epsilon$)-phases; (a) non-oxidized, (b) oxidized for 1 h, (c) oxidized for 3 h, and (d) oxidized for 5 h.

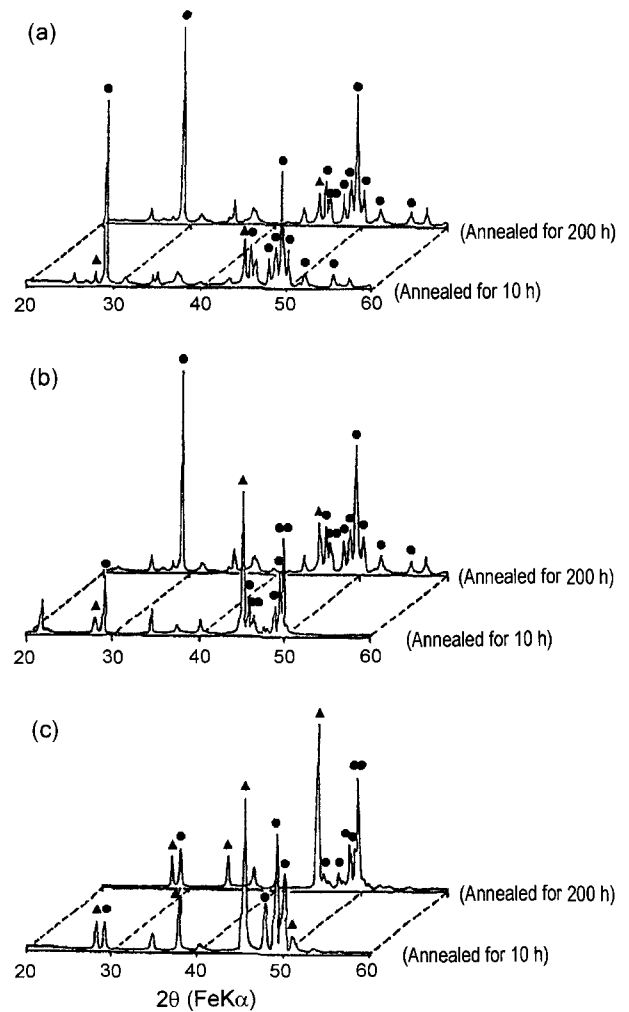


Fig. 7. X-ray diffraction patterns (● : β -FeSi₂, ▲ : ϵ -FeSi) for the specimens fabricated ($\alpha+\epsilon$)-phases; (a) non-oxidized, (b) oxidized for 1 h, and (c) oxidized for 5 h.

두 양의 값을 나타내는 것으로부터 p형 반도체임을 알 수 있으며, 200시간 어닐링한 시료중에서 1시간 산화처리한 시료의 Seebeck 계수값을 제외하고 그 값이 대단히 작은 것으로 나타났다.

이들 열전물성의 해석을 위해 XRD에 의한 상동정을 행하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 산화처리시간을 길게 함에 따라서 ϵ 상이 잔존하는 것을 알 수 있고, 산화물로 보여지는 피크는 나타나지 않았다. ϵ 상의 조성은 FeSi로 FeSi₂ 조성으로부터 보면 ϵ 상이 잔존한다는 것은 Si가 단독상으로 존재하는 것이 된다. 따라서 산화에 의한 생성물은 XRD상에는 나타나지 않는 비정질상의 Si 산화물이라고 사료된다.

또한, 10시간 어닐링 처리와 200시간 어닐링 처리한 결과를 비교하면, 산화처리에 의해 입계에 SiO₂가 석출되어 결과적으로 상전이 속도가 느려져서, 특히 5시간 산화처리한 시료의 경우 10시간의 어닐링 처리로서는 β 상으로

의 전이가 완전히 진행되지 못하여서 도전율의 온도의존성이 금속전도성을 나타내게 되었고, 200시간 어닐링 처리에 의해서 비로소 β상화가 진행되어 반도체적인 온도 의존성을 나타내게 되었다고 사료된다. 즉, 산화물층이 β상으로의 상전이 속도를 느리게 하는 역할을 하는 것으로 판단된다.

3.3. 저온상(β)에서의 산화와 열전변환특성

고온상에서의 산화처리의 경우, 산화가 일어나는 중에 Fe와 Si의 산화속도의 차이에 의해 시료가 완전히 β상화가 되지 않기 때문에 열전반도물성의 향상을 기대하기가

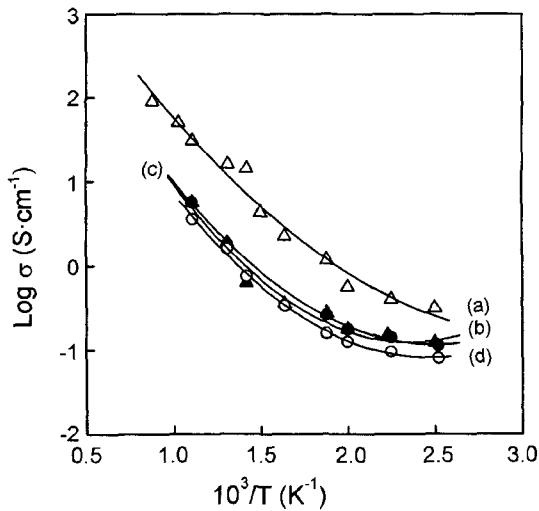


Fig. 8. Temperature dependence of electrical conductivity for the 200 h annealed specimens fabricated from β-phase; (a) non-oxidized, (b) oxidized for 1 h, (c) oxidized for 3 h, and (d) oxidized for 5 h.

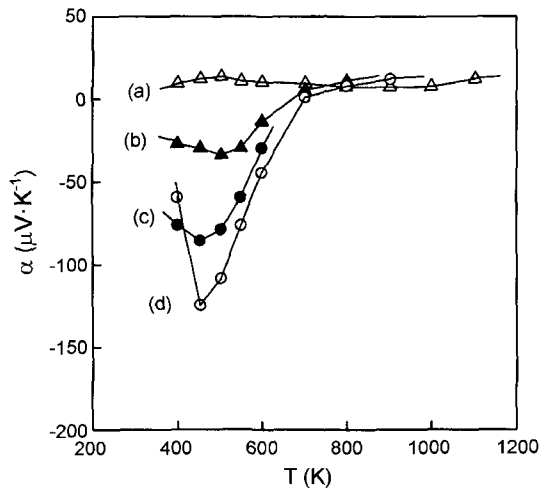


Fig. 9. Temperature dependence of the Seebeck coefficient for the 200 h annealed specimens fabricated from β-phase; (a) non-oxidized, (b) oxidized for 1 h, (c) oxidized for 3 h, and (d) oxidized for 5 h.

Table 1. Activation Energy Calculated from Electrical Conductivity for the Oxidized Specimens Fabricated from β-phase

Oxidation time (h)	High temperature region (eV)	Low temperature region (eV)
0	0.412	0.154
1	0.405	0.082
3	0.414	0.080
5	0.415	0.077

어렵다. 따라서 β상화된 분말을 산화처리한 경우의 도전율과 Seebeck 계수의 온도의존성을 각각 Figs. 8과 9에 나타내었다. Fig. 8로부터 계산된 활성화에너지는 2개의 영역으로 나뉘어져서 고온측의 영역은 진성영역으로 사료되며, 그 활성화에너지는 Table 1에 나타낸 것처럼 산화에 의한 변화가 거의 없다. 그러나 저온측의 불순물 준위로 보여지는 부분은 산화에 의해서 변화하여, 산화처리한 시료와 무처리 시료와는 큰 차이가 있었다. 이것은 산화에 의해 시료중에 불순물준위가 도입된 것을 시사하고 있다.

캐리어가 Boltzmann 통계에 따른다고 가정하면, Seebeck 계수는 근사적으로 1/T에 비례하며, Fig. 10에 그 관계를 나타내었다. Fig. 10에는 고온측의 진성영역으로 생각되는 부분만을 나타내었고, 활성화에너지의 계산치를 Table 2에 나타내었다. 그 값은 도전율로부터 계산한 것과 비교 시 큰 차이가 있다. 따라서 그 영역에서의 Seebeck 계수가 밴드전도에 따르지 않고 다른 도전기구에 의한 것으로 사료되며, 저온측에서 온도증가와 함께 Seebeck 계수가 증가하는 영역은 캐리어의 천이영역으로 판단된다. 또한 고온이 될수록 Seebeck 계수의 절대값이 bipolar 효과

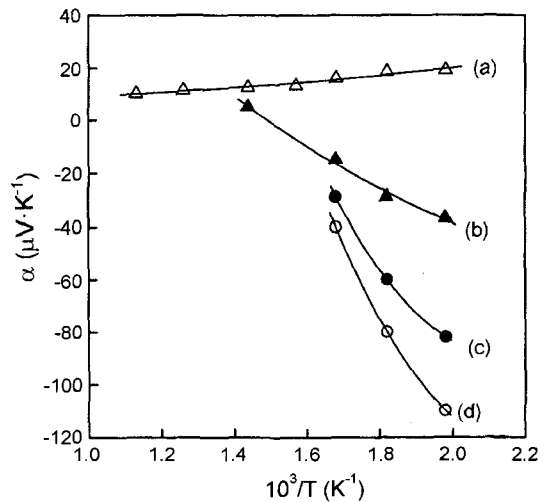


Fig. 10. Temperature dependence of the Seebeck coefficient for the 200 h annealed specimens fabricated from β-phase; (a) non-oxidized, (b) oxidized for 1 h, (c) oxidized for 3 h, and (d) oxidized for 5 h.

Table 2. Activation Energy Calculated from Seebeck Coefficient for the Oxidized Specimens Fabricated from β -phase

Oxidation time (h)	High temperature region (eV)
0	0.027
1	0.148
3	0.331
5	0.391

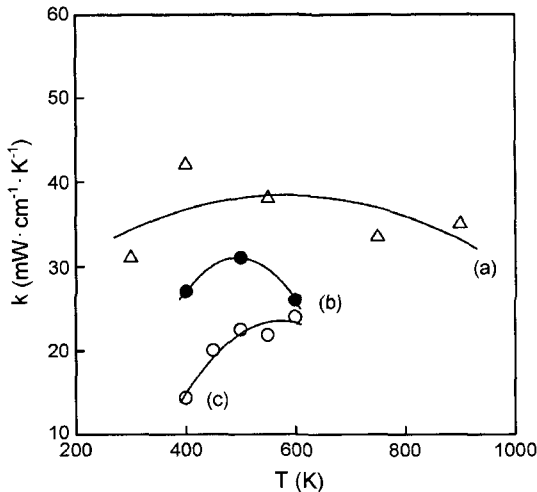


Fig. 11. Temperature dependence of thermal conductivity for the 200 h annealed specimens fabricated from β -phase; (a) non-oxidized, (b) oxidized for 3 h, and (c) oxidized for 5 h.

로 인해 감소하는 경향을 나타내었다.¹²⁾

3.4. 열전도율과 성능지수

Harman법에 의해 조사한 열전도율의 온도의존성을 Fig. 11에 나타내었다. 열전도율은 산화처리에 의해 감소하였고, 산화시간을 길게 함에 따라 더욱 감소되었다. 이것은 밀도(Archimedes법)의 감소(시료 a)의 상대밀도 94%, 시료 c)의 상대밀도 72%)에 의해 설명할 수 있으나, Si 결합에 의한 포논 열전도율의 산란항의 감소에 의한 영향도 기인할 것으로 사료된다.¹³⁾

Si 결합의 확인을 위하여 XPS 분석 및 격자상수의 측정을 행하였고 그 결과를 각각 Figs. 12와 13에 나타내었다. Fig. 12에서 앞쪽은 시료의 표면을 뒤쪽은 10분간 스퍼터를 행한 벌크 내부의 XPS 결과를 나타낸다. 5시간, 12시간 산화처리한 시료 모두에서, 표면에 Fe의 피크가 작은 것을 볼 수 있다. 또 Fe와 Si의 피크에는 chemical shift가 관측되었다. 이와 같은 분석결과로부터, Fe의 산화물은 Fe₂O₃이고, Si의 산화물은 SiO₂와 SiO의 혼재상일 것으로 생각할 수 있다. 또 12시간 산화처리한 시료의 표면에서는 Fe와 Si의 산화물 피크가 다수 관측되었고, 특히 Si가 많은 것을 알 수 있다. 즉, 표면에 Si가 많다는

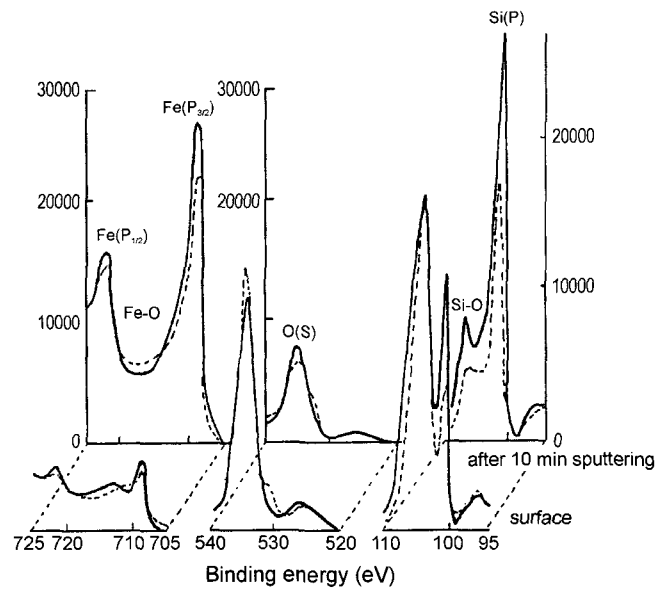


Fig. 12. XPS spectra for FeSi₂ oxidized for 5 h (dot line) and 12 h (solid line).

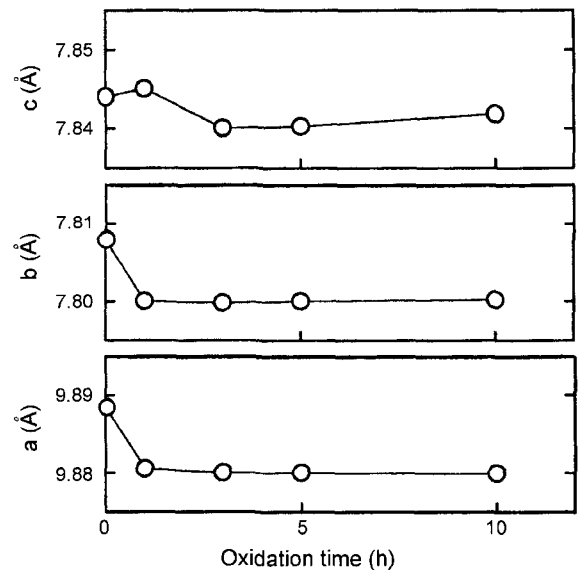


Fig. 13. Lattice parameter vs. oxidation time.

것은 입내에 Si가 적은 결합이 존재한다는 것을 시사한다. 또한 격자상수의 측정결과(Fig. 13)로부터도 산화처리에 의해 내부에 Si의 결합이 생성되어 격자상수가 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

도전율, Seebeck 계수 및 열전도율로부터 구한 성능지수($\sigma\alpha^2/\kappa$)를 Fig. 14에 나타내었다. 산화처리에 의해 도전율이 감소하여 성능지수가 작은 온도영역도 보이지만 500 K 부근의 온도에서는 향상된 것을 볼 수 있다. 따라서 시료의 치밀화 및 불순물 첨가에 의한 캐리어농도의 제어 등에 의해 도전율을 향상시키면 더욱 큰 성능지수를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

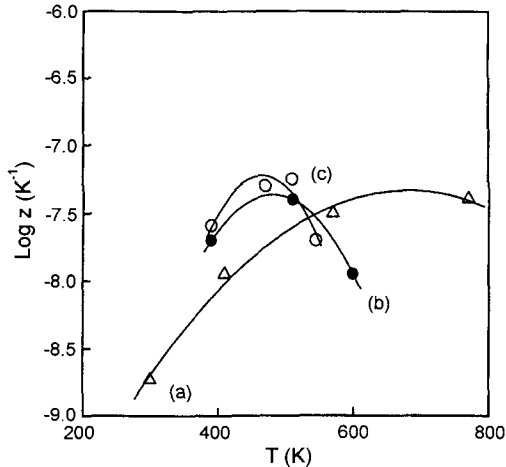


Fig. 14. Temperature dependence of the figure of merit for the 200 h annealed specimens fabricated from β -phase; (a) non-oxidized, (b) oxidized for 3 h, and (c) oxidized for 5 h.

4. 결 론

무첨가 FeSi_2 분말의 산화처리에 의해 얻은 Fe-Si-O계 시료에 있어서, 산화량에 대한 열전변환특성의 변화를 검토한 결과 이하의 결론을 얻었다.

1. 산화처리한 시료의 표면분석 및 격자상수측정 결과로부터 시료표면에 Fe계보다도 Si계 산화물이 다량 형성됨을 확인할 수 있었다.

2. 고온상($\alpha+\epsilon$)을 산화시킨 경우, 어닐링 처리를 해도 반도체상인 β 상으로의 상전이가 완전히 일어나지 않아서 열전물성을 저하시켰다.

3. 저온상(β)을 산화처리한 경우, 무첨가 시료임에도 불구하고 도입된 산소에 의해 FeSi_2 중에 Si 결함이 생성되어 도너를 형성하여 n형 반도체를 나타내었다.

4. 저온상(β)을 산화처리한 경우, 생성된 산화물층에 의해 Seebeck 계수는 500 K 부근에서 극대치를 나타내었고, 산화시간이 길어짐에 따라서 증가하였지만, 도전율은 1/10 정도 감소하였다.

REFERENCES

1. D. M. Rowe and C. M. Bhandari, "Modern Thermoelectrics," Holt, Rinehart and Winston Ltd., London, 35-48 (1983).
2. I. B. Cadoff and E. Miller, "Thermoelectric Materials and Devices," Chapman and Hall Ltd., London, 173-83 (1960).
3. T. Kojima, M. Okamoto, and I. Nishida, "Semiconducting and Thermoelectric Properties of Sintered Iron Disilicide," *Proceedings of the 5th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion (Arlington)*, 56-61 (1984).
4. Y. Isoda, T. Ohkoshi, I. Nishida, and H. Kaibe, "Si-composition and Thermoelectric Property of Mn and Co doped FeSi_2 ," *J. Mat. Sci. Soc. Jpn.*, **25** [6] 311-19 (1989).
5. S. Tokita, T. Amano, M. Okabayashi, and I. Nishida, "Thermoelectric Properties of Mn- and Al-doped FeSi_2 ," *Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion (Yokohama)*, 197-200 (1993).
6. T. Lyman and H. E. Boyer, "Metals Handbook," 8th Ed., *Am. Soc. Met.*, **8** 306 (1973).
7. T. Sakata, Y. Sakai, H. Yoshino, and H. Fujii, "Studies on the Formation of FeSi_2 from the $\text{FeSi-Fe}_2\text{Si}_5$ Eutectic," *J. Less-Com. Met.*, **61** 301-08 (1978).
8. T. Kojima, K. Masumoto, and I. Nishida, "Formation of FeSi_2 from Sintered $\text{FeSi-Fe}_2\text{Si}_5$ Eutectic Alloy," *J. Jpn. Inst. Met.*, **48** [8] 843-47 (1984).
9. K. Matsubara and T. Koyanagi, "Amorphous FeSi_2 Films as a New Thermoelectric Material Prepared by Ionized-Cluster Beam (ICB) Technique," *Proceedings of the 5th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion (Arlington)*, 1-6 (1986).
10. Y. Nakagiri, H. Gyoten, F. Nishiwaki, and Y. Yamamoto, "Thermoelectric Properties and Microstructure of Fe-Si-O Thin Films Prepared by ICB Method," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **100** [7] 941-45 (1992).
11. T. C. Harman, J. H. Cahn, and M. J. Logan, "Measurement of Thermal Conductivity by Utilization of the Peltier Effect," *J. Appl. Phys.*, **30** [9] 1351-59 (1959).
12. H. J. Goldsmid, "Thermoelectric Refrigeration," Plenum Press, New York, 139 (1964).
13. Y. Suga (Ed.), "Thermoelectric Semiconductor," Maki Shyoten, 70-9 (1966).