Journal of Korean Powder Metallurgy Institute Vol. 17, No. 4, 2010 DOI: 10.4150/KPMI.2010.17.4.336

# 산화물 환원공정에 의한 Bi-Sb-Te계 열전분말 합성

## 이길근\*·김성현·하국현"·김경태" 부경대학교 신소재공학부, "재료연구소

## Synthesis of Bi-Sb-Te-based Thermoelectric Powder by an Oxide-reduction Process

Gil-Geun Lee\*, Sung-Hyun Kim, Gook-Hyun Ha<sup>a</sup>, and Kyung-Tae Kim<sup>a</sup>

Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea <sup>a</sup>Korea Institute of Materials Science, 531 Changwondaero, Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea (Received June 30, 2010; Revised July 29, 2010; Accepted August 12, 2010)

**Abstract** The present study focused on the synthesis of Bi-Sb-Te-based thermoelectric powder by an oxide-reduction process. The phase structure, particle size of the synthesized powders were analyzed using XRD and SEM. The synthesized powder was sintered by the spark plasma sintering method. The thermoelectric property of the sintered body was evaluated by measuring the Seebeck coefficient and specific electric resistivity. The  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  powder had been synthesized by a combination of mechanical milling, calcination and reduction processes using mixture of  $Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$  and  $TeO_2$  powders. The sintered body of the  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  powder synthesized by an oxide-reduction process showed p-type thermoelectric characteristics, even though it had lower thermoelectric properties than the sintered body of the  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  thermoelectric powder synthesized by the conventional melting-crushing method.

Keywords : Thermoelectric, Oxide, Reduction, Bismuth telluride, Powder

## 1. 서 론

열전재료는 고체상태에서 열에너지와 전기에너지를 서로 가역적으로 변환시키는 반도체재료로서, 열전발 전과 열전냉각에 이용되고 있다. 최근 에너지의 효율 적 활용 및 CO<sub>2</sub> 저감 대책의 일환으로서 열전재료를 이용한 배·폐열발전이 주목을 받고 있다[1-3]. 그러 나 현재 사용이 검토되고 있는 열전재료는 에너지변 환 효율이 낮아 열전재료를 이용한 에너지변환기술 의 광범위한 활용에 장애가 되고 있다. 열전재료의 에너지변환특성은 일반적으로 성능지수로 평가된다[4]. 열전재료의 성능지수는 Z=α<sup>2</sup>/ρκ(α: Seebeck계수, ρ: 전기비저항, κ: 열전도도)로 나타내며, 높은 효율의 에너지변환특성을 나타내기 위해서는 높은 Seebeck 계수와 낮은 전기비저항 및 낮은 열전도도가 동시에 요구된다. 그러나 이들 물성들은 재료내부의 전하 (carrier)와 격자진동(phonon)의 거동에 의존하는 물질 상수로서, 서로 종속적인 상관관계를 가지고 있다[5, 6]. 이러한 Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도의 상호 종속적인 상관관계는 성능지수가 우수한 열전재료를 개발하는데 장애요소로 작용하여 왔다.

현재 열전재료는 주로 상온부근에서는 Bi-Te계, 약 350°C 부근의 중온영역에서는 텔루라이드(telluride)계, 약 650°C 부근의 중고온 영역에서는 실리사이드 (silicide)계, 약 900°C 부근의 고온영역에서는 산화물 계 등이 사용이 검토되고 있으며, 이들 재료들의 에 너지변환효율을 향상시키고자하는 연구가 활발히 진 행되고 있다[4, 7]. 특히 Bi-Te계는 열전발전뿐만 아

\*Corresponding Author : [Tel : +82-51-629-6381; E-mail : gglee@pknu.ac.kr]

니라 열전냉각에도 활용할 수 있어 가장 대표적인 열 전재료로 알려져 있으며, Bi-Sb-Te계와 Bi-Te-Se계가 주로 이용되고 있다[2, 3, 7].

Bi-Te계는 종래에는 주로 용해/응고공정기술에 기 반을 둔 단결정성장법으로 제조되어 왔다. 그러나 최 근 나노재료기술을 활용하여 미세조직을 나노구조화 함으로서 전하와 격자진동 거동의 독립적 제어가 가 능하여 열전재료의 에너지변환효율을 비약적으로 향 상시킬 수 있을 것으로 기대되어, Bi-Te계의 연구개 발에 분말재료공정기술의 접목이 새롭게 시도되고 있 다[8-10]. 순수 금속 분말을 원료로 한 기계적합금화 공정[10], 용해/응고법으로 제조된 합금분말을 원료로 한 기계적 밀링공정[9] 및 급속응고공정[11] 등을 적 용함으로서 종래의 단결정성장법으로 제조된 Bi-Te계 열전재료보다 우수한 에너지변환특성을 나타내는 Bi-Te계 소결체 열전재료의 제조 가능성이 보고되고 있 다. 또한 나노재료기술을 적극적으로 활용하기 위해 초기 원료 단계에서부터 나노 크기의 Bi-Te계 열전 분말을 제조하고자 하는 용액 서출법[12-17], 기상 응축법[18] 등이 보고되고 있으나 아직 만족할 만한 결과는 얻지 못하고 있는 실정이다. 용액 석출법을 제외한 대부분의 이들 공정기술들은 용해/응고 공정 기술을 거친 고순도의 순수 금속(Bi, Te, Sb, Se) 혹은 Bi-Te계 합금을 출발원료로 하여 분말화 과정을 거쳐 최종적으로 벌크형태의 열전재료 소결체로 제조된다. 따라서 이들 공정기술을 적용하기 위해서는 용해/응고 공정기술과 분말재료공정기술의 기술적 접목이 필수불 가결하다. 또한 용액 석출공정의 경우에는 일반적으로 초기 원료로서 금속염을 사용하므로, 상대적으로 환경 부담이 큰 공정기술로 알려져 있다.

본 연구에서는 용해/응고공정기술과의 기술적 접목 없이 건식 분말재료 공정기술만으로 Bi-Sb-Te계 열 전분말의 합성이 가능한 친환경 공정기술을 개발하 고자 하였다. 이를 위해 초기원료로서 산화물을 사용 하여 건식 환원공정에 의한 Bi-Sb-Te계 열전분말의 제조 가능성을 검토하였다.

### 2. 실험방법

Bi-Sb-Te계 합금분말 합성을 위한 초기원료로서, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(순도 99.9% 이상), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(순도 99.9% 이상), TeO<sub>2</sub>(순도 99.9% 이상) 분말을 사용하였으며, 그림



Fig. 1. SEM micrographs of the (a)  $Bi_2O_3$ , (b)  $Sb_2O_3$  and (c) TeO<sub>2</sub> powders.

I에 각각의 SEM 사진을 나타내었다. 환원 후 최종 조성이 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 조성이 되도록 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 TeO<sub>2</sub> 분말을 유성 볼밀을 이용하여 균일 혼합하였다. 볼 밀링 후 혼합된 산화물 분말을 대기 분위기 중에 서 하소 열처리 하여, 초기 산화물 상호간의 반응을 유도하여 Bi-Sb-Te-O계 복합산화물을 제조하고자 하 였다. 밀링처리된 산화물 혼합분말과 밀링처리 후 대 기 중에서 하소 열처리한 분말을 각각 수소가스 분 위기 중에서 환원 열처리를 하였다. 밀링처리, 대기 중 하소 열처리 및 환원 열처리 후 XRD 분석 및 SEM 관찰하여 대기 중 하소 열처리와 환원 열처리

337

에 따른 상(phase) 및 입자의 변화를 분석하였다.

환원 열처리에 의하여 제조된 분말을 플라즈마 활성 소결기를 이용하여 45 MPa의 압력으로 350°C에서 20 분 가압 소결하였다. 이때 승온 속도는 1°C/sec로 일정 하게 하였다. 제조된 소결체로부터 시험편을 채취하여 표면연마 후 직렬상 배열 4단자법[19](ZEM-3, Ulvac-Riko)으로 상온에서 200°C까지 Seebeck계수와 전기비 저항을 측정하였다. 또한 산소분석기(ON 900, Eltra) 를 이용하여 소결체에 함유된 산소량을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2에 유성 볼밀을 사용하여 밀링시간 10분, 8 시간, 12시간 혼합 밀링처리한 산화물 혼합분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 밀링 10분에는 초기원 료에서 관찰되어지는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub> 산화물의 회절피크들이 관찰되고 있다. 밀링 8시간에는 회절피 크들의 강도가 감소하여 각 산화물들의 주피크에 해 당하는 피크들만이 주로 관찰되고, 상대적으로 회절 강도의 강도가 낮은 피크는 관찰되지 않고 있다. 밀 링 12시간에는 특정의 회절피크를 관찰할 수 없을 정도로 회절피크의 강도가 감소하였으며, 피크의 폭 또한 증가하였다. 이와 같이 혼합 밀링시간이 증가함 에 따라 산화물 혼합분말의 회절피크의 강도가 감소 하여 비결정구조와 유사한 XRD 회절패턴을 나타내 었다. 밀링에 따른 산화물 혼합분말의 XRD 회절피



Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the oxide mixtures under various mechanical milling times.

Journal of Korean Powder Metallurgy Institute



Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the reduced powders for various mechanical milling times.

정립크기의 미세화 및 결정구조의 무질서도 증가 등 에 의한 것으로 생각된다.

그림 3에 밀링처리하여 제조된 산화물 혼합분말을 각각 350°C의 수소가스분위기 중에서 4시간 동안 환 원 열처리한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 10분 밀링처리 후 환원 열처리한 분말의 경우에는 Bi,O,, Sb,O,, TeO,의 산화물 회절피크 이외에 소량 의 Te, Bi, Te, 의 회절피크가 관찰되고 있다. 8시간 밀링처리 후 환원 열처리한 분말의 경우에는 Bi, Te, Te 회절피크 이외에 소량의 Bi,O,, Sb,O,, TeO,의 회절피크가 관찰되고 있다. 12시간 밀링 후 환원 열 처리한 분말의 경우에는 Bi, Te, (Bi, Sb, s), Te, Te 이외에 미량의 Sb,O, 회절피크가 관찰되고 있다. 이 와 같이 밀링처리시간이 증가함에 따라 산화물에서 금속으로의 확원이 잘 일어나는 것을 알 수 있다. 또 한 각각의 산화물이 고체상태에서 금속으로 환원되 면서 합금화 반응이 진행되어, Bi, Te,, (Bi, Sb, s), Te, 와 같은 합금 상(phase)의 회절피크가 관찰되는 것을 알 수 있다. 이러한 합금화 반응 또한 밀링처리 시간 이 증가함에 따라 활발히 일어나는 것을 알 수 있다. 일반적으로 볼밀을 이용한 분말의 혼합/밀링처리시 볼의 충돌작용에 의해 분말의 반응성이 증가하는 것 으로 알려져 있으며, 이러한 효과를 mechanochemical효과라고 한다[20]. 본 연구의 경우 산화물 혼합분말의 밀링처리 시간의 증가에 따른 환원/합금 화 반응성의 증가는 이러한 mechano-chemical효과에 의한 것으로 판단된다.

본 연구에서는 산화물 환원공정에 의해 Bi-Sb-Te

338

3원계의 합금 분말을 합성하고자 하였다. 그림 3에서 12시간 밀링 후 환원 열처리한 분말의 경우 (Bio,Sbo,),Te,라는 3원계 합금의 회절피크가 관찰되 었으나, 3원계 합금의 회절피크이외에 Bi, Te, 와 Te의 회절피크가 관찰되었을 뿐만 아니라 목적으로 하는 3원계 상인 Bio,Sb,, Te,의 회절피크는 관찰되지 않아, 목적으로 하는 Bi, Sb, Te, 형성의 합금화 반응이 완 전히 일어나지 않는 것을 알 수 있다. 목적으로 하는 합금화반응을 유도하기 위해서는 환원온도와 시간을 증가시켜야 할 것으로 생각된다. 그러나 환원이 완료 된 금속분말을 고온에서 장시간 유지하는 것은 분말 입자 상호간의 응집을 유도하여 합성된 분말의 불균 일화를 초래할 가능성이 크다. 따라서 균일한 합금분 말을 합성하기 위해서는 가능한 저온 단시간에 목적 으로 하는 3원계 합금형성의 합금화 반응을 완료시 킬 필요가 있다. 이를 위해서는 구성원소들(Bi, Sb, Te)을 환원 열처리 전에 미리 원자범위에서 균일 혼 합시킬 필요가 있다. 환원 열처리 전에 원자범위에서 구성원소를 균일 혼합하기 위해서는, 크게 산화물 혼 합분말 제조시 밀링에너지를 높여 혼합/밀링과정에서 고용/화합물화를 유도하는 방법과 산화물 혼합분말을 열처리하여 산화물 상태에서 고용/화합물화를 유도하 는 2가지 방법이 있다. 전자의 경우에는 고에너지 밀 링에 따른 불순물 혼입의 가능성이 있으므로, 본 연 구에서는 후자의 방법에 의한 구성원소들의 균일 혼 합을 시도하였다.

그림 4에 12시간 기계적 밀링처리한 산화물 혼합 분말을 450°C, 550°C, 650°C의 대기 중에서 12시간



Fig. 4. X-ray diffraction of the calcined powders under various calcination temperatures.

하소 열처리한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 450°C에서 하소 열처리한 경우에는 TeO,, Sb,O,의 회절피크 이외에 미량의 Bi32Te080.4의 회절피크가 관찰되고 있다. 550°C에서 하소 열처리한 경우에는 TeO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 회절피크 이외에 다량의 Bi<sub>3.2</sub>Te<sub>0.8</sub>O<sub>6.4</sub>, Bi, Te<sub>4</sub>O<sub>11</sub>의 회절피크가 관찰되고 있다. 하소 열처리 온도가 650°C로 증가하면 Bi3, Te08O64, Bi, Te4O1의 회절피크의 강도가 증가하고, TeO,, Sb,O,의 회절피 크의 강도가 감소하고 있다. 또한 현재 본 실험의 실 험방법에서는 결정구조분석이 쉽게 되지 않는 회절 피크가 일부 관찰되고 있으며, 추후에 이들 회절피크 들에 대한 분석이 필요할 것으로 생각된다. 기계적 밀링처리된 Bi,O,, Sb,O,, TeO,의 산화물 혼합분말을 하소 열처리함으로서 산화물들 상호간의 고용/화합물 화 반응이 일어나며, 이러한 고용/화합물화 반응은 하 소 열처리온도가 증가할수록 활발히 일어나는 것을 알 수 있다. 이와 같이 산화물 상태에서 하소 열처리 하여 복산화물(complex oxide) 형성을 유도함으로서, Bi-Sb-Te 3원계 합금을 형성할 구성원소들(Bi, Sb, Te)의 균일 재혼합이 어느 정도 가능하였다. 한편 하 소 열처리 온도가 650°C인 경우에는 산화물들 상호 간의 고용/화합물화 반응은 활발히 일어났으나, 산화 물분말의 일부가 녹아 분말입자들 간의 응집이 심하 게 일어나는 현상이 관찰되어, 환원 열처리에는 550°C에서 하소 열처리한 분말을 사용하였다.

그림 5에 단순 기계적 밀링처리한 산화물 혼합분 말과 기계적 밀링처리 후 550°C에서 하소 열처리한



Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the reduced powders of the mechanically milled powder and calcined powder after mechanical milling.

Vol. 17, No. 4, 2010

산화물 혼합분말을 각각 350°C의 수소가스 분위기 중에서 7시간 환원 열처리한 분말의 XRD 회절패턴 을 나타내었다. 단순 기계적 밀링처리한 분말의 경우 에는 그림 3의 350°C에서 4시간 확원 열처리한 분 말과 동등하게 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, (Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>0.5</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Te 이외에 미 량의 Sb,O, 회절피크가 관찰되고 있다. 기계적 밀링 처리 후 하소 열처리한 산화물 혼합분말의 경우에는 Bi, Sb, Te,의 회절피크 만이 관찰되고 있다. 단순 기 계적 밀링처리한 산화물 분말의 경우에는 환원 열처 리 시간이 증가하였음에도 불구하고 목적으로 하는 Bi, Sb, Te, 상 형성의 합금화 반응이 완료되지 않음 을 알 수 있다. 그러나 기계적 밀링처리 후 하소 열 처리한 산화물 혼합분말의 경우에는 목적으로 하는 Bi, Sb, Te, 상 형성반응이 완료되는 것을 알 수 있 다. 따라서 기계적 밀링처리 후 하소 열처리함으로서 목적으로 하는 Bi-Sb-Te 3원계 상 형성 반응이 촉진 되는 것을 알 수 있다. 이러한 Bi, Sb, Te간의 합금 형성 반응의 촉진은 하소과정에서 Bi-산화물, Sb-산 화물, Te-산화물들 상호간의 고용/화합물화 반응에 의 해 Bi, Sb, Te들의 혼합도가 증가하였기 때문으로 판단된다. Bi-Sb-Te 3원계 상(phase) 형성반응의 촉 진현상을 명확히 규명하기 위해서는 추후 하소 열처 리과정에서 형성된 복산화물들의 환원에 대한 상세 한 고찰이 필요할 것으로 판단된다.

그림 6에 환원 열처리에 의해 합성된 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 합성된 분말은 약 2 μm 이하의 입자크기를 가지는 입자들이 응집되어 있으며, 불규칙한 형상을 하고 있다.



Fig. 6. SEM micrograph of the  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$  powder synthesized by an oxide-reduction process.

Journal of Korean Powder Metallurgy Institute



Fig. 7. Changes in the Seebeck coefficient and specific electric resistivity of the sintered bodies of the  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ powders synthesized by an oxide-reduction and meltingcrushing process versus temperature.

그림 7에 본 연구의 산화물 환원공정(oxide-reduction process)에 의해 합성된 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 분말을 사용하여 350°C에서 20분간 플라즈마 활성 소결한 소결체로부 터 측정한 Seebeck계수 및 전기비저항의 온도에 따 른 변화를 나타내었다. 비교를 위해 일반적으로 알려 진 용해+분쇄법(melting-crushing process)으로 제조 된 Biasbase, Tea 분말을 350°C에서 20분간 플라즈마 활성 소결한 소결체의 Seebeck계수와 전기비저항도 함 께 나타내었다. 용해+분쇄법(melting-crushing process) 으로 제조된 BiasSbisTea 분말은 산화물 환원공정에 의해 합성된 분말과 비슷하게 약 2 µm 이하의 입자 크기를 가지고 있었다. 산화물 환원공정에 의해 합성 된 분말의 소결체는 상온 ~ 200°C 범위에서 양(+)의 Seebeck계수 값을 가져 p형 열전재료의 특성을 나타 내었다. Seebeck계수는 산화물 환원공정에 의해 합성 된 경우가 용해+분쇄법에 의해 제조된 경우보다 낮 은 값을 나타내었다. 전기비저항은 산화물 환원공정 에 의해 합성된 경우가 용해+분쇄법에 의해 제조된 경우보다 약 2배 정도 높은 값을 나타내었다. 소결체 의 산소분석결과, 산화물 환원공정으로 합성된 분말 을 사용한 소결체의 경우는 약 0.62 wt.%, 용해+분 쇄법으로 제조된 분말을 사용한 소결체의 경우에는 약 0.41 wt.%의 산소함량을 나타내었다. 일반적으로 열전재료가 높은 에너지변환특성을 나타내기 위해서는 높은 Seebeck계수와 낮은 전기비저항이 요구된다[4]. 산화물 환원공정에 의해 합성된 분말의 소결체가 비 교재인 용해+분쇄법으로 제조된 분말의 소결체보다 낮은 Seebeck계수와 높은 전기비저항을 나타내어, 본 연구에서 합성된 분말이 비교재보다 낮은 에너지변 환특성을 나타낼 것으로 예측된다. 산화물 환원공정 으로 합성된 경우가 비교재에 비하여 상대적으로 낮 은 열전특성을 나타내는 것은 소결체 내의 높은 산 소함량 때문으로 판단된다. 따라서 산화물 환원공정 에 의해 합성된 Bi-Sb-Te 3원계 분말의 상용화를 위 해서는 추후에 산소함량 제어를 통한 열전특성 향상 연구가 진행되어야 할 것으로 판단된다.

## 4. 결 론

초기원료로서 산화물 분말을 사용하여 건식 환원 공정에 의한 Bi-Sb-Te계 열전분말의 제조 가능성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TeO<sub>2</sub>를 초기 원료로 하여, 기계 적 밀링과정, 하소 열처리과정 및 환원 열처리과정이 조합된 건식 환원공정에 의하여 Bi<sub>05</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 합금분 말을 제조하였다.

2) 혼합 산화물 분말의 기계적 밀링처리와 대기분 위기 중에서의 하소 열처리는 목적으로 하는 Bi-Sb-Te 3원계 상(phase) 형성 반응을 촉진하였다.

3) 산화물 환원공정에 의해 합성된 Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> 합 금분말의 소결체는, 일반적인 용해+분쇄법으로 제조 된 분말의 소결체 보다 낮은 열전특성을 나타내었으 나, p형 열전재료의 특성을 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 에너지자원기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

[1] A. Majumdar: Sci., 303 (2004) 777.

- [2] C. B. Vining: Nature, 413 (2001) 577.
- [3] B. C. Sales: Sci., 295 (2002) 1248.
- [4] K. Uemura and I. Nishida: Thermoelectric Semiconductor and its Application, Nikkankougyo Shinbunsya, Tokyo (1985) 13.
- [5] G. Wiedemann and R. Franz: Ann. Phys., 89 (1853) 497.
- [6] K. Uemura and I. Nishida: Thermoelectric Semiconductor and its Application, Nikkankougyo Shinbunsya, Tokyo (1985) 149.
- [7] H. Scherrer and S. Scherrer: CRC Handbook of Thermoelectrics, D. M. Rowe (Ed.), CRC Press, New York (1995) 211.
- [8] A. M. Rao, X. Ji and T. M. Tritt: MRS Bull., 31 (2006) 218.
- [9] B. Poudel, Q. Hao, J. Liu and M. S. Dresselhaus: Sci., 320 (2008) 634.
- [10] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen and Z. Ren: Nano Lett., 8 (2008) 2580.
- [11] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang and T. M. Tritt: Appl. Phys. Lett., 94 (2009) 102111.
- [12] Y. Xu, Z. Ren, W. Ren, K. Deng and Y. Zhong: Mater. Lett., 62 (2008) 763.
- [13] J. J. Ritter and P. Maruthamuthu: Inorg. Chem., 34 (1995) 4278.
- [14] J. J. Ritter and P. Maruthamuthu: Inorg. Chem., 36 (1997) 260.
- [15] T. Sun, X. B. Zhao, T. J. Zhu and J. P. Tu: Mater. Lett., 60 (2006) 2534.
- [16] Y. Q. Cao, T. J. Zhu and X. B. Zhao: J. Alloy. Comp., 449 (2008) 109.
- [17] D. H. Kim and T. Mitani: J. Alloy. Comp., **399** (2005) 14.
- [18] G. G. Lee, D. Y. Lee and G. H. Ha: J. Kor. Powder Metall. Inst., 15 (2008) 352 (*Korean*).
- [19] D. E. Vanghan: Brit. J. App. Phys., 12 (1961) 414.
- [20] H. Masuda, K. Higashitani and H. Yoshida: Powder Technology Handbook, 3rd ed., CRC Press, New York (2006) 239.