산화물 환원공정에 의해 제조된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 분말의 열전특성

박배건 · 이길근* · 김우열 · 하국현^a
부경대학교 신소재공학부, ^a재료연구소

Thermoelectric Properties of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ Powder Synthesized by an Oxide-Reduction Process

Bae-Gun Park, Gil-Geun Lee*, Woo-Yeol Kim, and Gook-Hyun Ha^a

Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, San 100,
Yongdang-dong, Nam-gu, Busan 608-739, Korea

^aKorea Institute of Materials Science, 531 Changwondaero, Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea

(Received July 27, 2011; Revised August 17, 2011; Accepted September 2, 2011)

Abstract The present study focused on the synthesis of Bi-Te-Se-based powder by an oxide-reduction process, and analysis of the thermoelectric properties of the synthesized powder. The phase structure, chemical composition, and morphology of the synthesized powder were analyzed by XRD, EPMA and SEM. The synthesized powder was sintered by spark plasma sintering. The thermoelectric properties of the sintered body were evaluated by measuring its Seebeck coefficient, electrical resistivity, and thermal conductivity. $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powder was synthesized from a mixture of Bi_2O_3 , TeO_2 , and SeO_2 powders by mechanical milling, calcination, and reduction. The sintered body of the synthesized powder exhibited n-type thermoelectric characteristics. The thermoelectric properties of the sintered bodies depend on the reduction temperature. The Seebeck coefficient and electrical resistivity of the sintered body were increased with increasing reduction temperature. The sintered body of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powder synthesized at 360°C showed about 0.5 of the figure of merit (ZT) at room temperature.

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

1. 서 론

열전재료는 Seebeck 효과와 Peltier 효과를 이용하여 열에너지와 전기에너지를 서로 가역적으로 변환시키는 반도체로서, 최근 에너지의 효율적 활용을 위한 배·폐열 발전에 주목을 받고 있다[1-3].

현재 열전재료는 상온부근에서는 Bi-Te계, 약 350°C 부근의 중온영역에서는 Pb-Te계, 약 650°C 부근의 중고온 영역에서는 실리사이드(silicide)계, 약 900°C 부근의 고온영역에서는 산화물계 등이 사용이 검토되고 있으며, 이들 재료들의 에너지 변환 효율을 향상시키고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[4, 5]. 특히 Bi-Te계는 열전발전뿐만 아니라 열전냉각

에도 활용할 수 있는 가장 대표적인 열전재료로 알려져 있으며, p형으로는 Bi-Sb-Te계, n형으로는 Bi-Te-Se계가 주로 이용되고 있다[2, 3, 5].

Bi-Te계는 종래에는 주로 응고공정기술에 기반을 둔 단결정성장법으로 제조되어 왔다. 최근 순수 금속 분말을 원료로 한 기계적합금화공정[6], 응고법으로 제조된 합금분말을 원료로 한 기계적 밀링공정[7] 및 급속응고공정[8] 등을 적용함으로써 우수한 에너지 변환특성을 나타내는 Bi-Te계 소결체 열전재료의 제조 가능성이 보고되고 있다. 또한 나노재료기술을 적극적으로 활용하기 위해 초기 원료 단계에서부터 나노 크기의 Bi-Te계 열전분말을 제조하고자 하는 용액 석출법[9-14], 기상 응축법[15] 등이 보고되고 있으나

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

아직 만족할 만한 결과는 얻지 못하고 있는 실정이다. 용액 석출법을 제외한 대부분의 이들 공정기술들은 용해, 응고 과정을 거친 고순도의 순수 금속(Bi, Te, Sb, Se) 혹은 Bi-Te계 합금을 출발원료로 하여, 분말형태의 합금화 과정을 거쳐 최종적으로 벌크형태의 열전재료 소결체로 제조된다. 따라서 이들 공정기술을 적용하기 위해서는 용해, 응고 공정기술과 분말재료 공정기술의 기술적 접목이 필수불가결하다. 그러나 최근 용해, 응고 공정기술과의 기술적 접목 없이 산화물 환원공정에 의해 고체 상태에서 Bi-Sb-Te계와 Bi-Te-Se계 열전분말의 합성 가능성이 보고되고 있다[16, 17]. 제안된 산화물 환원공정 기술은 금속의 고순도화 과정 없이, 산화물로부터 금속계의 열전반도체 분말을 합성할 수 있는 기술로서 주목을 받고 있다. 그러나 산화물 환원공정에 의한 열전재료의 합성에 관련된 종래의 보고들은 주로 목적으로 하는 열전 상(phase)의 합성에 주안점을 두고 있다. 본 연구에서는 산화물 환원공정에 의해 n형의 Bi-Te-Se계 열전분말을 합성하고, 합성시 환원온도가 합성된 분말의 열전특성에 미치는 영향을 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

Bi-Te-Se계 합금분말 합성을 위한 초기원료로서, Bi_2O_3 (순도 99.9% 이상), TeO_2 (순도 99.9% 이상), SeO_2 (순도 99.9% 이상) 분말을 사용하였으며, 환원 후 최종조성이 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 조성이 되도록 이들 산화물 분말을 유성 볼밀을 이용하여 균일 혼합하였다. 균일 혼합된 산화물 혼합 분말을 300°C 대기 분위기 중에서 하소 열처리 하고, 하소 열처리된 분말을 수소가스 분위기 중에서 각각 300°C, 330°C, 360°C, 390°C에서 7시간 환원 열처리를 하였다. 기계적 밀링처리, 하소 열처리 및 환원 열처리에 따른 분말입자의 크기, 형상 및 상(phase) 변화는 SEM(VEGA LSU, Tescan)과 XRD(X'pert-MPD System, Philips)를 이용하여 분석하였다.

환원 열처리에 의하여 제조된 분말을 플라즈마 활성 소결기를 이용하여 45 MPa의 압력으로 300°C에서 10분 가압 소결하였다. 이때 승온 속도는 1.5°C/sec로 일정하게 하였다. EPMA(EPMA-1600, Shimadzu)를 이용한 성분분석을 통하여 제조된 소결체의 조성을 분석하였다. 제조된 소결체로부터 시험편을 채취하여

표면연마 후 직렬상 배열 4단자법(ZEM-3, Ulvac-Riko)으로 상온에서의 Seebeck계수와 전기저항을 측정하였다. 열전도도는 소결체로부터 시험편을 채취하여, laser flash법(LFA-437, Netzsch Co.)을 이용하여 상온에서의 열확산율을 측정한 후, 열확산율과 시료의 비열 및 밀도와의 곱으로부터 계산하였다. 이때 시료의 비열 값은 DSC(Pyris-1, Perkin Elmer)을 통해 측정되어진 값을 사용하였으며, 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였다. 또한 소결체로부터 시험편을 채취하여, van der pauw법(HMS-3000, Ecopia)으로 Hall 효과를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 Bi_2O_3 , TeO_2 , SeO_2 분말을 목적조성으로 단순 혼합한 분말과 유성 볼밀을 사용하여 12시간 밀링처리한 산화물 혼합분말 및 밀링처리 후 대기분위기 중에서 300°C/12시간 하소열처리한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 단순 혼합분말에서는 Bi_2O_3 , TeO_2 의 회절피크들이 관찰되고, SeO_2 의 회절피크는 관찰 되지 않았다. SeO_2 의 회절피크가 관찰 되지 않은 것은 SeO_2 의 첨가량이 미량이기 때문으로 생각된다. 밀링처리 후에는 특징의 회절피크를 관찰할 수 없을 정도로 회절피크의 강도가 감소하였으며, 피크의 폭 또한 증가하였다. 이와 같이 밀링처리 후

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the as mixed powder, mechanically milled powder and calcined powder.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the reduced powders for various reduction temperatures.

에는 산화물 혼합분말의 회절피크의 강도가 감소하여 비결정구조(amorphous)와 유사한 XRD 회절패턴을 나타내었다. 밀링에 따른 산화물 혼합분말의 XRD 회절피크의 변화는 볼의 밀링에너지에 의한 입자크기와 결정립크기의 미세화 및 결정구조의 무질서도 증가 등에 의한 것으로 생각된다. 대기분위기 중에서 300°C/12시간 하소 열처리한 분말은 $\text{Bi}_{3.2}\text{Te}_{0.8}\text{O}_{6.4}$ 의 복산화물 회절피크가 관찰되었다. 이와 같이 산화물 혼합분말을 하소열처리 함으로서 산화물들 상호간에 고용/화합물화 반응이 일어남을 알 수 있다. 이러한 복산화물의 형성이 목적으로 하는 Bi-Te-Se계 합금분말의 합성에 유리하였으며, 이러한 복산화물 형성은 기계적 밀링에 의해 촉진되었다[17].

그림 2에 대기분위기 중에서 하소 열처리된 산화물 혼합분말을 수소가스 분위기 중에서 각각 300°C, 330°C의 온도에서 7시간 환원 열처리한 분말의 XRD 회절패턴을 나타내었다. 300°C에서 7시간 환원 열처리한 경우에는 목적상인 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 회절피크 이외에 $\text{Bi}_{3.2}\text{Te}_{0.8}\text{O}_{6.4}$ 의 회절피크가 관찰되고 있다. 330°C에서 환원 열처리한 분말은 목적상인 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 회절피크만이 관찰되었다. 환원 열처리 온도가 330°C 이상인 경우에는 330°C와 동일하게 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 의 회절피크만이 관찰되었다. 따라서 환원온도 330°C 이상에서는 산화물 혼합 분말이 목적상인 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 으로 모두 환원되어짐을 알 수 있었다.

그림 3에 환원 열처리에 의해 합성된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 합성된 분말은 약

Fig. 3. SEM micrograph of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powder synthesized by an oxide-reduction process.

Fig. 4. Changes in the Seebeck coefficient and electrical resistivity at room temperature of the sintered bodies of the synthesized $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ powders with reduction temperature.

2 μm 이하의 입자크기를 가지는 불규칙한 형상의 입자들이 응집되어 있었다.

그림 4에 합성된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 분말을 사용하여 제조된 소결체의 분말 합성시 환원온도에 따른 상온 Seebeck계수와 전기저항의 변화를 나타내었다. 산화물 환원공정에 의해 합성된 분말의 소결체는 상온에서 음(-)의 Seebeck계수 값을 가져 n형 열전재료의 특성을 나타내었으며, 환원온도가 330°C에서 390°C로 증가함에 따라 Seebeck계수는 약 -160 $\mu\text{V/K}$ 에서 약 -240 $\mu\text{V/K}$ 로 증가하는 경향을 보였다. 전기저항은 330°C와 360°C의 경우에는 약 $2 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 를 나타내었으나, 환원온도 390°C의 경우에는 약 $4.7 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 를 나타내어, 환원온도 증가와 함께 전기저항이 증가하였다. Seebeck계수(α)와 전기저항(ρ)은

Table 1. Carrier concentration and carrier mobility of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ sintered bodies at room temperature

Sample	Carrier concentration ($10^{19}/\text{cm}^3$)	Carrier mobility (cm^2/Vs)	Reduction temperature ($^{\circ}\text{C}$)
I	5.752	119.4	330
II	3.983	70.31	360
III	0.934	43.9	390

각각 식 (1)[18]과 식 (2)[19]로 표현된다.

$$\alpha \approx \gamma + \ln \frac{1}{n} \quad (1)$$

$$\rho = \frac{1}{ne\mu} \quad (2)$$

여기서 γ 는 산란인자, n 은 전하 농도, e 는 전하량, μ 는 전하이동도이다. Seebeck계수와 전기저항은 전하 농도(n)에 크게 의존하는 물질상수로서, 전하농도가 감소할수록 증가하는 것을 알 수 있다. 표 1에 Hall 효과를 측정하여 환원온도에 따른 소결체의 전하이동 특성을 분석한 결과를 나타내었다. 분말 합성시 환원온도가 증가함에 따라 전하농도와 전하이동도가 감소하였다. 일반적으로 Bi-Te계 열전재료에서 전하농도는 점결함(point defect)의 일종인 anti-site defect와 공공(vacancy)의 종류 및 수에 영향을 받는다고 알려져 있다[20]. Bi-Te계와 같이 강한 이온결합을 이루고 있는 재료에서 anti-site defect와 공공이 존재 할 경우 전기적 중성 상태를 유지하기 위하여 electron 또는 hole이 생성되어 전하농도에 영향을 미치게 된다[21]. Te 원자 자리에 Bi 원자가 차지하고 있는 anti-site defect(Bi'_{Te})는 음의 전하를 띠게 되어 전기적 중성상태를 유지하기 위해 한 개의 hole을 형성하게 되고, Bi 원자 자리에 Te 원자가 차지하고 있는 anti-site defect(Te^*_{Bi})는 양의 전하를 띠게 되어 한 개의 electron을 형성하게 된다. Bi 원자 자리가 공공으로 존재하는 경우(V''_{Bi})에는 3개의 hole을 생성하고, Te 원자 자리가 공공으로 존재하는 경우(V''_{Te})에는 두 개의 electron을 생성하게 된다. 그러므로 hole을 생성하는 Bi'_{Te} 와 V''_{Bi} 결함은 p형 전도특성에 기여하고, electron을 생성하는 Te^*_{Bi} 와 V''_{Te} 결함은 n형 전도특성에 기여하게 된다. 일반적으로 p형 전도특성에 기여하는 결함(Bi'_{Te} , V''_{Bi})과 n형 전도특성에 기여하는 결함(Te^*_{Bi} , V''_{Te})이 동시에 존재한다고 알려져 있으며, Bi-Te계 열전재료의 전도특성은

이들 결함들의 상대적 양에 의존하는 것으로 알려져 있다[22].

Bi-Te-Se계 열전재료의 전도특성을 좌우하는 이들 결함들은 기계적 변형, 조성 변화 등에 따라 상대적 양이 달라진다. 일반적으로 기계적 변형은 n형 전도특성에 기여하는 결함들을 증가시켜 n형의 전하농도가 증가하며, Se의 첨가는 n형의 전도특성에 기여하는 결함을 감소시켜, n형의 전하농도가 감소하는 것으로 보고되고 있다[5, 23]. 또한 이들 결함들은 열에너지 투여(예: 열처리)와 같은 열적 활성화 과정에 의해 감소할 수 있다고 보고되고 있다[19, 24].

본 연구의 경우 분말합성의 환원 열처리 온도가 증가함에 따라 전하농도가 감소하는 것을 분석하기 위하여, 소결체의 조성을 EPMA로 분석한 결과 소결체I(환원온도:330 $^{\circ}\text{C}$)의 경우에는 약 53.8 wt.%Bi-42.9 wt.%Te-3.2 wt.%Se, 소결체II(환원온도 : 360 $^{\circ}\text{C}$)의 경우에는 약 54.4 wt.%Bi-42.6 wt.%Te-3.0 wt.%Se, 소결체III(환원온도 : 390 $^{\circ}\text{C}$)의 경우에는 약 54.2 wt.%Bi-42.8 wt.%Te-2.9 wt.%Se의 조성을 나타내어 환원온도가 증가할수록 Se의 함량이 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 그러므로 표 1의 분말합성 시 환원 열처리 온도의 증가에 따른 전하농도의 감소는 환원 열처리시의 조성변화 보다는 열에너지 투여에 따른 재료내부의 결함 감소에 의한 것으로 추정된다. 따라서 환원 열처리 온도의 증가에 따른 Seebeck계수와 전기저항의 증가는 n형 전도특성에 영향을 미치는 결함의 감소에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 5. Changes in the thermal conductivity at room temperature of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ sintered bodies with reduction temperature.

Fig. 6. Change in the figure of merit (ZT) at room temperature of the $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ sintered bodies with reduction temperature.

그림 5에 합성된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 분말을 사용하여 제조된 소결체의 분말 합성시 환원온도에 따른 상온 열전도도의 변화를 나타내었다. 열전도도는 Widemann-Franz 법칙[25]을 사용하여 전체 열전도도(κ_{total})를 포논에 의한 성분(κ_{ph})과 전자에 의한 성분(κ_{e})으로 분리하여 나타내었다. 환원온도가 증가함에 따라 전체 열전도도는 감소하는 경향을 나타내었다. 포논에 의한 열전도도는 환원온도에 무관하게 약 0.8 W/mK로 일정한 값을 나타내었으나, 전자에 의한 열전도도는 환원온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 앞서 기술한바와 같이 환원온도가 증가함에 따라 n형 전도특성에 기여하는 결함이 감소하여 전하농도가 감소한 결과로 생각되며, 이러한 전자에 의한 열전도도 감소로 인하여 환원온도가 증가함에 따라 전체 열전도도가 감소한 것으로 판단된다.

그림 6에 측정된 Seebeck 계수, 전기저항, 열전도도로부터 계산된 소결체의 상온 성능지수(ZT)의 환원온도에 따른 변화를 나타내었다. 열전재료의 에너지 변환 능력은 일반적으로 성능지수로 나타내며, 성능지수는 다음 식 (3)으로 표현된다[25]. 성능지수가 높을수록 높은 에너지 변환능력을 나타낸다.

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa} \quad (3)$$

여기서 α 는 Seebeck계수, ρ 는 전기저항, κ 는 열전도도, T 는 절대온도이다. 360°C에서 7시간 환원 열처리하여 합성된 합금분말 소결체의 성능지수가 약 0.5

로 가장 높은 값을 나타내었다. 이 값은 용해+분쇄법으로 제조되어진 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ n형 열전재료의 성능지수(약 0.6)[26]에 비하여 약 80%에 해당하는 값이다. 용해+분쇄법으로 제조되어진 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 열전재료의 Seebeck계수는 상온에서 약 $-200 \mu\text{V/K}$, 전기저항은 약 $2 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 로 본 연구에서 제조되어진 열전재료와 비슷한 값을 나타내었지만, 열전도도는 약 1 W/mK로 본 연구에서 제조된 재료의 열전도도(약 1.2 W/mK)보다 낮은 값을 나타내었다[26]. 본 연구의 산화물 환원법으로 제조된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 소결체가 용해+분쇄법으로 제조되어진 열전재료보다 낮은 성능지수를 보이는 것은 상대적으로 높은 열전도도 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

Bi_2O_3 , TeO_2 , SeO_2 를 초기 원료로 하여, 기계적 밀링, 하소 열처리 및 환원 열처리 과정을 통하여 고체상 상태에서 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 합금분말을 합성하였다. 산화물 환원공정에 의해 합성된 $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ 합금분말의 소결체는 n형 열전재료의 특성을 나타내었다. 산화물 환원공정에 의해 합성된 합금분말의 소결체는 환원온도가 증가함에 따라 전하농도가 감소하여, Seebeck 계수와 전기저항은 증가하였으며 열전도도는 감소하였다. 환원온도 360°C에서 합성된 분말의 소결체는 상온에서 성능지수 약 0.5를 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 Shinbun-sha, Tokyo (1985) 13.
- [5] H. Scherrer and S. Scherrer: CRC Handbook of Thermoelectrics, D. M. Rowe (Ed.), CRC Press, New York (1995) 211.
- [6] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G.

- Chen and Z. Ren: Nano Lett., **8** (2008) 2580.
- [7] B. Poudel, Q. Hao, J. Liu and M. S. Dresselhaus: Sci., **320** (2008) 634.
- [8] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang and T. M. Tritt: App. Phys. Lett., **94** (2009) 102111.
- [9] Y. Xu, Z. Ren, W. Ren, K. Deng and Y. Zhong: Mater. Lett., **62** (2008) 763.
- [10] J. J. Ritter and P. Maruthamuthu: Inorg. Chem., **34** (1995) 4278.
- [11] J. J. Ritter and P. Maruthamuthu: Inorg. Chem., **36** (1997) 260.
- [12] T. Sun, X. B. Zhao, T. J. Zhu and J. P. Tu: Mater. Lett., **60** (2006) 2534.
- [13] Y. Q. Cao, T. J. Zhu and X. B. Zhao: J. Alloy and Comp., **449** (2008) 109.
- [14] D. H. Kim and T. Mitani: J. Alloy and Comp., **399** (2005) 14.
- [15] G. G. Lee, D. Y. Lee and G. H. Ha: J. Korean Powder Metall. Inst., **15** (2008) 352 (*Korean*).
- [16] G. G. Lee, D. Y. Lee, G. H. Ha and G. T. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **17** (2010) 336 (*Korean*).
- [17] G. G. Lee, B. G. Park, W. Y. Kim, K. T. Kim and G. H. Ha: Elec. Mater. Lett., **6** (2010) 123.
- [18] X. D. Liu and Y. H. Park: Mater. Trans., **43** (2003) 681.
- [19] L. D. Zhao, B. P. Zhang, J. F. Li, H. L. Zhang and W. S. Liu: Solid State Sci., **10** (2008) 651.
- [20] P. Y. Yu and M. Cardona: Fundamentals of Semiconductors (Physics and Materials Properties), Springer, New York (1995) 150.
- [21] Y. M. Chiang, D. P. Birnie and W. D. Kingery: Physical Ceramics, John Wiley & Sons, New York (1996) 101.
- [22] P. Pecheur and G. Toussaint: J. Phys. Chem. Solids, **53** (1992) 1067.
- [23] Z. Sary, J. Navratil and T. Plechaoek: Proc. of the 15th ICT, (1994) 286.
- [24] K. W. Cho and I. H. Kim: Mater. Lett., **59** (2005) 966.
- [25] H. Scherrer and S. Scherrer: CRC Handbook of Thermoelectrics, D. M. Rowe (Ed.), CRC Press, New York, (1995) 19.
- [26] K. J. Lee, J. W. Xu, C. H. Lim and W. S. Cho: Met. Mater. Int., **14** (2008) 433.