가스분무공정을 이용한 $(\text{AgSbTe}_2)_{15}(\text{GeTe})_{85}$ 열전분말의 제조 및 특성평가

김효섭 · 이진규 · 구자명 · 천병선^a · 홍순직*
공주대학교 신소재공학부, ^a한국과학기술정보연구원

Synthesis and Characterization of $(\text{AgSbTe}_2)_{15}(\text{GeTe})_{85}$ Thermoelectric Powder by Gas Atomization Process

Hyo-Seob Kim, Jin-Kyu Lee, Jar-Myung Koo, Byong-Sun Chun^a, and Soon-Jik Hong*

Division of Advanced Materials Engineering and Institute for Rare Metals, Kongju National University,
275, Budae-dong, Cheonan City, Chungcheongnam-do 330-717, Korea

^aKorea Institute of Science and Technology Information, 245, Daehangno,
Yuseong-gu, Daejeon 205-806, Korea

(Received August 23, 2011; Revised September 15, 2011; Accepted September 20, 2011)

Abstract In this study, p-type $(\text{AgSbTe}_2)_{15}(\text{GeTe})_{85}$ TAGS-85 compound powders were prepared by gas atomization process, and then their microstructures and mechanical properties were investigated. The fabricated powders were of spherical shape, had clean surface, and illustrated fine microstructure and homogeneous $\text{AgSbTe}_2 + \text{GeTe}$ solid solution. Powder X-ray diffraction results revealed that the crystal structure of the TAGS-85 sample was single rhombohedral GeTe phase, which with a space group R_{3m} . The grain size of the powder particles increased while the micro Vickers hardness decreased with increasing annealing temperature within the range of 573 K and 723 K due to grain growth and loss of Te. In addition, the crystal structure of the powder went through a phase transformation from rhombohedral (R_{3m}) at low-temperature to cubic (F_{m-3m}) at high-temperature with increasing annealing temperature. The micro Vickers hardness of the as-atomized powder was around 165 Hv, while it decreased gradually to 130 Hv after annealing at 673K, which is still higher than most other fabrication processes.

Keywords: TAGS-85, Microstructure, Thermoelectric properties, Gas atomization, Powder

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 전 세계적으로 에너지의 소비가 매우 증가하고 있으며, 환경에 대한 규제가 심해지면서 기존의 화석연료를 대체할만한 차세대 대체에너지 기술개발의 필요성이 급격히 주목받고 있다[1-4]. 최근에는 도시나 산업에서 발생하는 배열 또는 각종 열기관의 폐열을 이용한 발전이나 태양열, 해수 온도 차, 지열과 같은 자연에너지를 이용한 발전처럼 폐에너지의 유효이용과 재활용에 관한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다[5-8]. 이러한 측면에서

열전반도체 재료는 온도 차를 부여하면 전기를 발생하고 반대로 전기를 가하면 열을 발생시키는 에너지의 직접변환이 가능한 재료로서 다양한 종류의 열원에 사용 가능하고, 청정하며, 그 구조가 매우 간단할 뿐 아니라, 소음이 없고, 신뢰성이 높아 폐열을 이용한 열전발전이나 대체 독립전원 등의 분야에서 그 용도가 크게 확대되고 있다[9-10]. 열전재료는 사용온도 영역에 따라 저온용, 중온용, 고온용으로 나뉘며, 이중 특히 중온영역에 해당하는 500~800K 온도에서 매우 높은 성능지수를 나타내는 $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}(\text{GeTe})_x$ 열전재료는 기존의 환경에 해로운 Pb 성분을 갖는 Pb-Te

*Corresponding Author : [Tel : +82-41-521-9467; E-mail : hongsj@kongju.ac.kr]

합금 계를 대체할 수 있어 폐열을 이용한 차세대 열전발전에서 잠재력이 매우 풍부한 열전소재로 최근 많은 연구자로부터 크게 주목 받고 있다[11-14].

$(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}(\text{GeTe})_x$ 열전재료는 AgSbTe_2 와 GeTe 의 화합물로 일반적으로 TAGS-x($x=0\sim 100$)의 형태로 표기되며, 특유의 낮은 열전도도 때문에 중온영역에서 매우 우수한 열전효율을 나타낸다. TAGS-x 열전재료의 이러한 특성은 재료 내에 존재하는 영구격자 변형에 의한 것으로, 특히 TAGS-80과 TAGS-85인 조성에서 예외적으로 불연속적인 매우 낮은 열전도도를 가진다[15-16]. 따라서, 이 두 조성에서 우수한 열전특성을 나타내며 800K 온도에서 성능지수가 각각 1.5, 1.4에 이르는 높은 값을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 비록 성능지수는 TAGS-80가 TAGS-85에 비해 높지만, 기계적 강도와 안정성 등의 문제로 TAGS-85조성의 열전재료가 이용되고 있다[17-20].

TAGS-x계 재료를 제조하는 방법으로는 주로 용해하여 주조재를 제조한 뒤 이를 열처리하고 절단하여 사용하는 방법이 이용돼 왔다. 그러나 이 방법으로 제조된 열전재료는 제조과정에서 발생하는 편석에 의한 불 균질성으로 열전특성이 저하되기 쉽고, 기계적 강도가 낮아 열전모듈 제조를 위한 후속 공정 시 많은 제한적 요소가 있는 것이 문제점으로 지적됐다[21-23]. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 분말야금 공정(용해+응고+분쇄+성형+소결)에 의한 다결정 TAGS-x 열전재료가 제조되고 있으나, 단순 분말야금에 의해 제조된 열전재료는 기계적 강도는 우수하나 높은 전기비저항을 갖고 분쇄공정 중 발생하는 다수 불순물에 의해 열전특성이 저하되는 단점이 있었다[24-25]. 최근에는 열전특성 및 기계적 강도를 동시에 향상할 수 있는 급냉 응고법, 열간압축 성형법, 방전 소결법, 기계적 합금화 등과 같은 새로운 공정기술들이 시도되고 있다. 특히, 급냉 응고기술을 이용한 가스분무 공정으로 제조된 합금분말은 용질원자 편석의 감소, 고용도의 증가, 균일고용체의 형성, 고온도 및 결정립 미세화 등의 특성으로 우수한 기계적, 열전특성을 나타내는 것으로 보고되고 있으며, 대량생산이 가능하므로 이를 이용하여 벌크화하면 기존의 경제성, 효율성 등의 문제점을 개선한 우수한 특성이 있는 열전 재료를 제조할 수 있을 것으로 기대되고 있다[26]. 하지만, 기존 연구에서는 급속응고에 의한 TAGS계 열전재료의 제조 및 개발 대해서는 거의 보

고가 이루어지지 않은 실정이다.

이에, 본 연구에서는 고성능 벌크 열전재료 제조를 위한 기초연구로서, 중온영역에서 가장 우수한 성능지수를 나타내는 것으로 알려진 P형 $(\text{AgSbTe}_2)_{15}(\text{GeTe})_{85}$: TAGS-85 조성의 열전재료를 선택하여 가스분무공정으로 합금분말을 제조하고 이의 특성을 분석하였다. 또한, 제조된 합금분말의 미세구조 및 기계적 특성평가를 통하여 고성능 벌크 TAGS-x계 열전재료 제조에서 가스분무법의 적용 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

출발물질로는 순도 99.99% 이상인 granule 형태의 Ag, Sb, Ge, Te 원료를 사용하였으며, P형 $(\text{AgSbTe}_2)_{15}(\text{GeTe})_{85}$: TAGS-85 조성에 맞게 무게를 잴 후 고온도 흑연도가니에 장입하였다. TAGS-85 조성의 급속응고 분말은 약 800도로 가열하여 아르곤 가스 분위기하에서 고주파 유도용해로로 가열한 용탕을 Ar 가스를 분화매체로 하여 가스 분무법으로 1.2 MPa의 압력을 가하여 제조하였다. 이렇게 제조된 분말은 기계적 분급방법을 이용하여 300 μm 이하로 크기로 분급하였다. 급속응고 분말의 미세조직은 $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:1$ 의 부식액으로 에칭한 후 광학현미경(Optical microscope)으로 관찰하였다. 분말의 형상을 알아보기 위하여 주사현미경(Scanning electron microscope)으로 관찰하였으며, 정성적인 분석을 위해 EDX(Energy dispersive X-ray spectrometer)로 조사하였다. 분말의 상분석은 X선 회절 시험(X-ray diffraction)으로 조사하였으며, 분말의 크기분포는 입도 분석기(Mastersizer-2000)를 이용하여 측정하였다. 경도값은 미소경도기(micro Vickers hardness tester)를 이용하여 하중 300 g, 시간 10초의 조건에서 경도를 측정하였으며, 경도 값은 분말을 10회 측정하여 최대 및 최소값을 제외한 나머지 값의 평균치로 나타내었다. 또한, 급속응고 분말의 벌크화에 있어 최적의 성형조건을 제시하기 위하여 열처리에 따른 미세구조, 상변화 및 기계적 특성 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 가스분무법으로 제조된 급속응고 분말의 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 제조된

Fig. 1. Morphology of the powder particles produced by gas atomization process, (a) low magnification (1,000X), (b) 80 μm , (c) 20 μm , and (d) 5 μm .

분말은 크기에 관계없이 전체적으로 완전한 구형을 형상을 나타내고 있으며, 분말의 크기는 $\sim 100 \mu\text{m}$ 로 약 20 μm 이하의 분말들이 주로 관찰되었다. 또한, 분말 크기가 감소함에 따라 약 5 μm 이하의 분말 (그림 1(d))의 표면에서는 부분적으로 수 nm 크기의 미세 위상입자들이 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 열전분말의 벌크화에 있어 분말의 형상, 크기, 산화도는 성형 및 소결특성뿐 아니라 결과적으로 열전, 기계적 특성에도 큰 영향을 끼치므로 이의 제어가 아주 중요하다. 일반적으로 분말의 형상이 구형일수록 성형성이 우수하고 결정립 크기가 미세하며 산화도가 낮을수록 기계적, 열전특성이 증가하는 것으로 알려졌다. 따라서, 본 연구에서 제조된 구형의 미세한 급속응고 분말을 이용하면 벌크화공정 시 우수한 특성을 나타내는 고품도 시편의 제조가 가능할 것으로 예상된다.

Fig. 2. Size distribution of as-gas atomized TAGS-85 powder.

Fig. 3. Cross-sectional micrograph of the as-atomized powders (a) 80 μm and (b) 20 μm .

그림 2는 제조된 분말의 입도분석 결과를 나타낸 것이다. 분말의 크기는 약 1 μm ~100 μm 의 범위를 가지며 주로 평균 입도 약 20 μm 의 매우 미세한 분말로 제조되었음을 알 수 있다. 이는 앞서 관찰된 분말의 형상 및 크기 결과와 잘 일치하였다.

그림 3은 가스분무법으로 제조된 분말의 크기에 따른 미세조직의 단면을 보여주고 있다. 급속응고된 분말의 단면은 구형에 가까운 미세한 결정립이 전체적으로 고르게 분포하고 있으며, 가스분무법에 의한 급속응고에 기인한 것으로 사료된다. 합금분말의 크기에 따른 결정립 크기의 변화는 응고 시 냉각속도에 기인하며, 냉각속도가 증가할수록 결정립의 크기는 더욱 미세해진다. 본 연구에서 제조된 급속응고 분말의 결정립은 약 80 μm 크기(그림 3(a))의 분말에서 평균 5 μm 의 균일한 크기를 가지며, 분말의 크기가 감소함에 따라 점차 감소하여 10 μm 이하의 분말(그림 3(b))에서는 평균 1 μm 이하의 미세 결정립 크기를 가짐을 알 수 있었다. 일반적으로 열전재료의 에너지 변환효율은 성능지수에 의존하며, 이러한 성능지수(Z)는 주요 변수들(Seebeck 계수(α), 전기비저항(ρ), 열전도도(κ))에 대하여 $Z = \alpha^2 / \rho \cdot \kappa$ 의 관계가 있다. Seebeck 계수와 전기비저항은 주로 전하

Fig. 4. EDX analysis of as-atomized TAGS-85 powder.

의 농도와 이동에 의존하고, 열전도도는 주로 격자의 산란에 의존하므로 이를 고려한 미세조직의 제어를 통하여 전기비저항과 열전도도를 감소시켜 성능지수를 향상할 수 있다[27]. 특히 결정립의 미세화는 장파장의 포논을 효과적으로 산란시킴으로써 결과적으로 열전도도를 매우 감소시킬 수 있다. 그러나 결정립 미세화는 열전도도의 저하 효과보다 결정립 미세화에 따른 전기비저항을 증가시키는 효과가 더욱 커서 성능지수의 향상에는 한계가 있으므로, 적절한 미세조직 제어가 요구된다[28-29]. 따라서, 본 연구에서 제조된 미세 결정립을 갖는 분말을 이용하여 열전재료 제조 시 성능지수를 최적화하기 위해서는 열처리를 통한 적절한 미세구조 제어 연구가 선행되어야 한다.

그림 4는 제조된 TAGS-85 합금분말의 조성을 SEM-EDS로 정성분석한 결과이다. 분석결과 측정된 각 원소의 양은 본 연구의 목표조성인 TAGS-85와 거의 정확히 일치하고 있으며, 분말의 크기나 측정위치에 관계없이 일정한 조성비를 나타내었다. 또한, 장입된 Ag, Sb, Ge, Te 원소 외에 다른 불순물은 전혀 관찰되지 않았다. 본 가스분무공정으로 제조된 급속응고 분말은 고순도 및 균질조성의 고품위 특성을 나타내었으며, 이는 기존의 주조공정에서 나타나는 편석이나 기계적합금화 공정에서 나타내는 불순물 등의 한계점들을 개선할 수 있으므로 열전재료의 성능 향상이 가능할 것이다.

그림 5(a)는 가스분무법으로 제조된 TAGS-85 분말의 X-ray 회절패턴을 나타내는 그래프이다. 제조된 합금분말은 $R_{3m}(\text{GeTe})$, JCPDS no. 47-1079) 공간그

Fig. 5. (a) X-ray diffraction pattern of as-atomized TAGS-85 powder, and (b) variation of the unit cell angle with GeTe amounts.

를 갖는 Rhombohedral(R_{3m}) 결정구조의 GeTe 단일 상을 나타내고 있다[30-31]. TAGS 계 재료는 AgSbTe_2 상과 GeTe 상으로 이루어진 화합물로 AgSbTe_2 상이 GeTe 상에 고용된 형태의 합금화를 이룬다. 특히, AgSbTe_2 상의 고용량에 따라 41~44 회절 각 범위의 회절피크가 변화하며, 이러한 결과로부터 TAGS의 조성 변화를 관찰할 수 있다. 그림 5의 (b)에서 보여지는 바와 같이 TAGS-x에서 $(\text{GeTe})_x$ 상에 고용된 $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}$ 상의 양이 TAGS-80인 조성까지는 분리되지 않은 하나의 회절피크를 나타내며 양이 감소함에 따라 TAGS-85인 조성에서는 (024), (220)의 분리된 회절피크를 나타낸다. 이후 TAGS-90, TAGS-95 조성으로 AgSbTe_2 상의 양이 더욱 감소하게 되면 (024) 회절피크는 왼쪽의 낮은 각으로 이동하고 (220) 회절피크는 오른쪽의 높은 각으로 이동하여 분리가 명확해진다[32]. 따라서, 이러한 회절피크의 분리 정도 및 간격으로부터 TAGS 조성을 예측할 수 있으며, 본 가스분무법으로 제조된

Fig. 6. Microstructures of annealed TAGS-85 powders as a function of temperature (a) 573K, (b) 623K, (c) 673K, and (d) 723K.

급속응고 분말의 회절피크를 비교 분석한 결과 앞선 EDS 결과와 마찬가지로 TAGS-85 조성과 일치함을 알 수 있었다.

그림 6은 가스분무 된 TAGS-85 합금분말의 열처리 조건에 따른 미세조직을 관찰한 것이다. 열처리에 사용된 분말은 평균 입도 약 20 μm 크기를 갖는 분말을 이용하였으며, 온도범위 573K~723K에서 각각 1시간씩 유지하였다. 열처리 전 분말의 미세조직(그림 3)은 가스분무에 의한 급속응고 효과에 의해 매우 미세하고 균일한 결정립을 나타내고 있다. 반면에 열처리한 분말의 미세조직은 그림 6에서 보이는 바와 같이 열처리 온도가 573K~723K로 증가함에 따라 결정립 크기도 약 1 μm ~2.5 μm 으로 조대화되었으며, 특히 673K 이상(그림 6(d))에서는 결정립 조대화가 급격히 진행되어 침상형태의 결정립이 관찰되었다. 일반적으로 열전재료의 제조에는 주조나 응고 등의 방법이 이용되거나, 이를 분말화하여 성형 및 소결하는 방법이 주로 이용되고 있다. 대부분의 열전재료는 취성특성을 가지며 분말야금 열전재료는 그 자체로는 성형이 어려우므로 이를 일정온도 이상으로 가열하여 제조한다. 이 과정에서 미세조직의 변화가 수반되며, 열전재료의 제조과정에서 발생하는 이러한 미세조직의 변화는 결과적으로 최종재료의 기계적, 열전특성에 강하게 영향을 미치므로 열전성능이 우수한 재료를 개발하기 위해서는 무엇보다도 성형온도 및 시간에 따른 미세조직 변화를 관찰하고 이의 제어를 통한 최적의 열처리 조건을 확립하는 것이 중요하다. 본 연구에서 제조된 급속응고 분말의

Fig. 7. (a) X-ray diffraction patterns of the as-gas atomized and annealed powders and (b) their phase transformations with annealing temperatures.

열처리조건에 따른 미세조직의 변화는 온도 의존적인 결정립 조대화 경향을 나타내었으나, 673K에 이르기까지 약 2 μm 크기의 비교적 미세한 결정립 크기를 나타내고 있다. 또한, 결정립의 크기가 열처리 온도 증가에 선형적으로 증가하는 경향을 나타내므로 특정 온도조건에서 미세조직 변화의 예측이 가능하다. 따라서, 가스분무공정에 의해 제조된 열전재료는 기존의 다른 공정에 비하여 최적의 성형 또는 소결 온도조건을 확립하는 것이 보다 쉬울 것으로 생각한다.

그림 7(a)는 열처리 조건(573~723K)에 따라 열처리 후 급냉시킨 TAGS-85분말의 X선 회절 패턴을 나타낸 것이다. 모든 열처리한 합금분말은 TAGS-85 상의 뚜렷한 회절피크를 나타내고 있으며, 온도의 증가에 따라 (024) 회절피크의 감소가 관찰되었다. 하지만 새로운 상의 생성이나 상의 소멸은 전혀 관찰되지 않았다. TAGS계 열전재료는 그림 7(b)와 같이 온도변화에 따라 저온에서는 R_{3m} 공간 그룹을 갖는 Rhombohedral 결정구조를 나타내며 600K 이상의 온

Fig. 8. Variation in Vickers hardness and grain size of the powders with annealing temperatures.

도에서는 F_{m-3m} 공간그룹을 갖는 cubic 결정구조를 나타낸다. 이러한 상변화는 안정성의 문제로 이 재료의 연구 및 사용에 오랫동안 걸림돌이 되어왔으나, 최근 연구결과들로부터 장시간 사용에도 비교적 안정하며, 오히려 이러한 상변화가 재료 내부에 쌍정과 같은 결함을 발생시키고 이와 같은 미세결합이 TAGS계 재료의 열전도도를 감소시키는데 일부 이바지하는 것으로 보고되고 있다[33]. 따라서, 열처리 동안 발생한 이러한 상의 변화는 열전도도에 미치는 약간의 기여분 외에 성형 및 소결 공정의 온도조건을 정하는데 있어서는 별다른 영향은 없다고 할 수 있다.

그림 8은 TAGS-85 분말의 열처리 온도 변화에 따른 경도 및 결정립 크기 변화와 이들 간의 상관관계를 나타낸 그래프이다. 분말의 경도는 열처리 온도가 증가함에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내었으나 673K 이후로는 급격히 감소하는 결과를 나타내었다. 결정립 크기 증가에 따른 기계적 특성의 감소는 재료 전반에 있어서 일반적인 현상이다. 그럼에도 본 가스분무법으로 제조된 급속응고 분말은 초기분말의 매우 미세한 미세조직때문에 비교적 높은 온도에서 열처리 후에도 미세결정립을 잘 유지하고 있으며, 경도 값 역시 대체로 다른 공정에 비해 큰 값을 나타내고 있다. 특히 열처리 조건이 673K 이상인 온도에서 발생한 급격한 경도의 감소는 결정립 성장과 함께 700K 이상의 고온에서 Te 원소 증발로 인한 조성의 변화 때문으로 생각된다[14]. 일반적으로 TAGS계 재료에서 GeTe 상의 분율이 감소할수록(TAGS-

85 → TAGS-80) 기계적 특성이 감소하는 것으로 알려졌다[34]. 따라서, TAGS계 재료의 성형 및 소결 공정 시 700K 이상의 온도는 적절치 못하며, 부득이하게 이온도 이상에서 제조할 때 짧은 유지시간을 가져야 한다. 일반적인 열전재료의 제조 시 최소 공정 온도(573K 이상)를 고려하였을 때, 결과적으로 급속응고 TAGS-85 분말을 이용한 벌크화 공정 시 최적의 공정온도는 623K~673K가 바람직할 것이다.

결과적으로 본 연구는 고성능 열전재료 개발을 위한 기초단계 연구로써, 이상의 연구결과를 바탕으로 열전재료를 제조한다면 우수한 특성이 있는 열전소재의 개발이 가능할 것으로 생각한다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스분무법으로 제조된 P-type $(AgSbTe_2)_{100-x}(GeTe)_x$: TAGS-85 조성의 합금분말과 이를 573K~723K로 열처리한 분말의 미세조직, 상분석, 기계적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 공정으로 제조된 TAGS-85 분말의 형상 및 단면조직을 관찰한 결과 전체적으로 완전한 구형이며 산화도가 낮고 매우 미세한 분말 크기(크기범위: 1~100 μm, 평균 입도: 약 20 μm) 및 결정립 크기(1~5 μm)를 나타내었다.

2. 제조된 분말의 EDX로 성분분석 결과 불순물이 전혀 관찰되지 않았으며, 비교적 균일하고 정확한 TAGS-85 조성으로 제조되었음을 알 수 있었다. 또한, X-선 회절 시험결과 R_{3m} 공간그룹을 갖는 rhombohedral 결정구조의 GeTe 단일 상이 제조되었음을 확인할 수 있었으며, 회절피크를 비교 분석한 결과 앞선 EDX결과와 마찬가지로 TAGS-85 조성임을 확인할 수 있었다.

3. 열처리 조건에 따른 분말의 미세조직 및 기계적 특성을 관찰한 결과, 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기 증가(1 → 2.5 μm)와 경도의 감소(165 → 130Hv)가 관찰되었으나, 초기 분말의 매우 미세한 미세조직 특성때문에 열처리 후에도 기존 공정보다 우수한 미세조직 및 기계적 특성을 나타내었다. 또한, 상분석 결과 열처리 온도에 따라 저온 상인 rhombohedral(R_{3m}) 결정구조에서 고온 상인 cubic(F_{m-3m})으로의 상변화가 관찰되었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지원으로 에너지 기술 평가원이 주관하는 “글로벌전문기술 개발사업” 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] Y. Chen, T. J. Zhu, S. H. Yang, S. N. Zhang, W. Miao and X. B. Zhao: J. Electron. Mater., **39** (2010) 1719.
- [2] C. K. Kim, G. J. Lee and C. K. Rhee: J. Korean Powder Metall. Inst., **17** (2010) 276 (*Korean*).
- [3] S. N. Zhang, T. J. Zhu, S. H. Yang, C. Yu and X. B. Zhao: J. Alloys & Comp., **499** (2010) 215.
- [4] S. H. Yang, T. J. Zhu, C. Yu, J. J. Shen, Z. Z. Yin and X. B. Zhao: J. Electron. Mater., **40** (2010) 1244.
- [5] J. S. Choi, T. S. Oh, D. B. Hyun and H. W. Lee: J. Kor. Inst. of Met. & Mater., **36** (1998) 614 (*Korean*).
- [6] G. G. Lee, S. H. Kim, G. H. Ha and K. T. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **17** (2010) 336 (*Korean*).
- [7] Y. S. Nam, J. K. Choi, J. O. Hong, Y. H. Lee, M. H. Lee and W. S. Seo: Kor. J. Mater. Research, **13** (2003) 543 (*Korean*).
- [8] J. L. Cui, H. Fu, Y. M. Yan, X. J. Zhang and D. Y. Chen: J. Electron. Mater., **39** (2010) 1493.
- [9] G. J. Snyder and E. S. Toberer: Nat. Mater., **7** (2008) 105.
- [10] F. J. DiSalvo: Science, **285** (1999) 703.
- [11] B. S. Kim, I. H. Kim, J. K. Lee, B. K. Min, M. W. Oh, S. D. Park, H. W. Lee and M. H. Kim: Electro. Mater. Letters, **6** (2010) 181.
- [12] G. C. Christakudis, S. K. Plachkova, L. E. Shelimova and E. Avilov: Phys. Status Solidi., A **128** (1991) 4652.
- [13] B. A. Cook, M. J. Kramer, X. Wei and J. L. Jarringa: J. Appl. Phys., **191** (2007) 053715.
- [14] A. J. Thompson, J. W. Sharp and C. J. Rawn: J. Electro. Mater., **38** (2009) 1407.
- [15] S. H. Yang, T. J. Zhu, T. Sun, J. He, S. N. Zhang and X. B. Zhao: Nanotechnology, **19** (2008) 245707.
- [16] M. Zhou, J. F. Li and T. Kita: J. Am. Chem. Soc., **130** (2008) 4527.
- [17] E. A. Skrabek and D. S. Trimmer: CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. D. M. Rowe (Boca Raton, FL: CRC, 1995), 267.
- [18] L. E. Bell: J. Electron. Mater., **38** (2009) 1344.
- [19] D. Rosi, J. P. Dismuke and E. F. Hockings: Electr. Eng., **79** (1960) 450.
- [20] J. H. Wernick and H. C. Gatos (Eds.): Properties of Elemental and Compound Semiconductors, Interscience, New York, (1960) 69.
- [21] K. Hasezakim M. Nishimura, M. Umata H. Tsukuda and M. Araaoka: Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, (1993) 307.
- [22] O. Sh. Gogishvili, I. P. Lavrinenko, S. P. Lalykin, T. M. Melashivili and L. D. Rogovoy: Proc. 11th Int. Conf. on Thermoelectrics, (1992) 271.
- [23] B. Y. T. Jung, S. E. Nam, D. B. Hyun and T. S. Oh: J. Kor. Inst. Metals & Mater., **35** (1997) 223 (*Korean*).
- [24] M. Miyajima, K. Takagi, H. Okamura, G. G. Lee, Y. Noda and R. Watanabe: Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics (1993) 155.
- [25] I. S. Kim, C. W. Hwang and B. S. Chun: J. Kor. Inst. of Metal & Mater., **35** (1997) 258 (*Korean*).
- [26] M. C. Flemings: Solidification Processing, McGraw Hill (1974) 134.
- [27] D. M. Rowe: CRC handbook of thermoelectrics, CRC press, (1994) 401.
- [28] K. Mashi, Y. Kanamitsu, S. Hotta and K. Nakayoshi: Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, (1993) 155.
- [29] J. S. Hwang, D. B. Hyun, T. S. Oh, H. W. Lee and J. D. Shim: J. Kor. Inst. of Met. & Mater., **36** (1998) 601 (*Korean*).
- [30] J. Y. Raty, J.-P. Gaspard, C. Bichara, C. Bergman R. Bellissent and R. Ceolin: Physica, B **276** (2000) 473.
- [31] J. Goldak, C. S. Barrett, D. Innes and W. Youdles: J. Chem. Phys., **44** (1966) 3323.
- [32] B. A. Cook, Kramer, M. J., Wei, X., Harringa, J. L. and Levin, E.: J. Appl. Phys., **101** (2007) 053715.
- [33] B. A. Cook, Xuezheng Wei, Joel, L. Harringa and M. J. Kramer: J. Mater. Sci., **42** (2007) 7643.
- [34] J. R. Salvador, J. Yang, X. Xhi, H. Wang and A. A. Wereszczak: J. Solid State Chem., **182** (2009) 2088.