방전플라즈마 소결된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 열/전기적 특성

이길근* · 최영훈 · 하국현^a

부경대학교 신소재시스템공학과, ^a한국기계연구원부설재료연구소

The Electric and Thermal Properties of Spark Plasma Sintered $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

Gil-Geun Lee*, Young-Hoon Choi and Gook-Hyun Ha^a

Department of Materials System Engineering, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro Nam-gu, Busan 608-739, Korea

^aKorea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero, Seongsan-gu, Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea

(Received June 26, 2012; Revised July 19, 2012; Accepted August 5, 2012)

Abstract The present study was focused on the analysis of the electric and thermal properties of spark plasma sintered $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ thermoelectric material. The crystal structure, microstructure, electric and thermal properties of the sintered body were evaluated by measuring XRD, SEM, electric resistivity, Hall effect and thermal conductivity. The $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered body showed anisotropic crystal structure. The c-axis of the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ crystal aligned in a parallel direction with applied pressure during spark plasma sintering. The degree of the crystal alignment increased with increasing sintering temperature and sintering time. The electric resistivity and thermal conductivity of the $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered body showed anisotropic characteristics result from crystal alignment.

Keywords: Bismuth telluride, Thermoelectric material, Spark plasma sintering, Crystal structure, Electric resistivity, Thermal conductivity

1. 서 론

열전재료는 Seebeck 효과와 Peltier 효과에 의해 열에너지와 전기에너지를 상호 변환시키는 반도체 재료로서, 최근 에너지의 효율적 활용 및 CO₂의 저감 대책의 일환으로 열전재료를 이용한 배폐열 에너지의 활용에 주목받고 있다[1-3]. 열전재료의 에너지 변환특성은 성능지수(Figure of merit, $ZT = \alpha^2 T / \rho \kappa$ (α : Seebeck 계수, ρ : 전기저항, κ : 열전도도, T : 절대온도))로 나타낸다[4]. 현재 Bi-Te계, Pb-Te계, 실리사이드계, skutterudite계, 산화물계 등의 다양한 열전재료의 사용이 검토되고 있다. 특히 Bi-Te계는 열전발전뿐만 아니라 열전냉각에도 활용할 수 있어 가장 대표적인 열전재료로 알려져 있으며, p형으로는 Bi-Sb-Te계, n형으로는 Bi-Te-Se계가 주로 이용되고 있다[2-5]. 종래의 Bi-

Te계는 주로 단결정성장법으로 제조되어 전기적 특성제어를 통한 성능향상에 주안점을 두어왔다. 그러나 최근 나노재료기술의 발달과 함께 Bi-Te계 열전재료의 미세구조를 초미세화 함으로써 열전재료의 성능지수를 향상시킬 수 있는 가능성이 제시되었다. 이러한 가능성을 벌크형태의 Bi-Te계 열전재료에 구현하기 위하여 분말야금 기술에 기초한 열전재료의 연구개발이 활발히 시도되고 있다[6-9].

분말야금기술에 의해 초미세 구조의 벌크를 제조하기 위해서는 초미립 분말 제조기술과 초미립 분말의 소결기술이 확립되어야 한다. 초미립 Bi-Te계 열전분말을 제조하기 위하여, 기계적 밀링법[7, 8], 급속응고법[10] 등이 시도되고 있다. 제조된 초미립 분말을 이용하여 초미세구조의 벌크를 제조하기 위해서는 소결 중 입자성장의 억제가 가능한 소결기술이 필요하며, 이러한 소결기술로서 방전플

*Corresponding Author : Gil-Geun Lee, TEL: +82-51-629-6381, FAX: +82-51-629-6373, E-mail: gglee@pknu.ac.kr

라즈마소결(spark plasma sintering) 공정기술이 제안되고 있다. 방전플라즈마소결공정은 분말입자 간의 방전, 자기 발열작용 및 압력에 의해 치밀화를 달성하는 소결공정으로, 통상적인 소결방법에 비해 낮은 온도에서 짧은 시간에 고밀도화를 이룰 수 있는 장점이 있다[11]. 기계적 밀링법으로 제조된 초미립 Bi-Te계 분말을 방전플라즈마 소결함으로써 성능지수를 향상시키기 위한 연구들이 보고되고 있다[12, 13].

열전재료의 성능지수를 좌우하는 열/전기적 특성은 방전플라즈마소결시 소결공정변수(온도, 시간 등)에 의존할 것으로 생각된다. 그러나 종래의 보고들은 주로 방전플라즈마소결을 단순히 치밀 공정기술로 이용하고 있으며, 방전플라즈마소결 공정변수에 따른 열/전기적 특성의 변화에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 기계적 밀링법으로 제조된 초미립 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 열전분말을 사용하여 방전플라즈마소결의 소결공정변수인 소결온도와 소결시간에 따른 소결체의 열/전기적 특성의 변화를 검토하였다.

2. 실험방법

Bi(순도 99.999%), Sb(순도 99.999%), Te(순도 99.999%)을 원료로 하여 rocking furnace를 이용하여 진공 주조된 잉곳을 기계적 밀링법으로 분쇄하여 $1\ \mu\text{m}$ 입자크기 이하를 가지는 초미립 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분말을 제조하였다. 기계적 밀링법으로 제조된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 분말을 승온 속도 2.5°C/s , 압력 $70\ \text{MPa}$ 로 흑연 몰드를 이용하여 진공분위기에서 방전플라즈마 소결하여, 직경 $25\ \text{mm}$, 두께 $2\ \text{mm}$ 의 원판형 소결체를 제조하였다. 이때 소결온도의 영향을 알아보기 위하여 소결온도를 350°C , 370°C 로 변화시켰으며, 소결시간의 영향을 알아보기 위하여 소결시간을 $30\sim 1200$ 초로 변화시켰다. 소결 후 X-선 회절분석기(XRD, X'Pert-MPD System, Philips)와 주사전자현미경(SEM, S-2700, Hitachi)을 이용하여 소결체의 상 구조와 소결체 파단면의 미세조직을 관찰하였다. 소결체의 미세조직을 정량화하기 위하여 소결체의 파단면의 SEM 사진으로부터 서클법[14]을 이용하여 결정립 크기를 측정하였다. 전기적특성 평가를 위해 소결체로부터 시험편을 채취하여 직렬상배열 4단자법(ZEM-3, Ulvac-Riko)으로 소결압력방향과 수직방향으로 상온 Seebeck 계수와 전기저항을 측정하였으며, van der Pauw법(HMS-3000, Ecopia)으로 Hall 효과를 측정하였다. 또한 열적특성 평가를 위해 소결압력방향과 평행한 방향으로 열전도도를 측정하였다. 이때 열전도도는 laser flash법(LFA-437, Netzsch Co.)을 이용하여 열확산율을 측정 한 후, 열확산율과 시료의 비열($0.186\ \text{J/g}^\circ\text{C}$) 및 밀도와

의 곱으로부터 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1에 $350^\circ\text{C}/30$ 초, $370^\circ\text{C}/1200$ 초에서 각각 소결한 소결체의 파단면 SEM 사진을 나타내었다. 소결체는 벽개면을 따라 파괴가 일어나는 취성파괴 거동을 나타내었다. 소결온도와 시간이 증가함에 따라 벽개면의 크기가 증가하는 경향을 나타내었다. 벽개면 크기는 실제 결정립크기와는 차이가 있지만, 벽개면 크기의 변화는 결정립크기의 변화를 간접적으로 나타내는 것으로 생각되어, 소결체의 파단면 사진으로부터 서클법을 이용하여 결보기 평균 결정립 크기(apparent mean grain size)를 측정하였다. 결보기 평균 결정립 크기는 350°C 에서 소결한 경우에는 소결시간이 30초에서 600초로 증가함에 따라 약 $1.4\ \mu\text{m}$ 에서 약 $1.8\ \mu\text{m}$ 로 증가하였으며, 370°C 에서 소결한 경우에는 소결시간이 180초에서 1200초로 증가함에 따라 약 $1.9\ \mu\text{m}$ 에서 약 $2.0\ \mu\text{m}$ 로 증가하였다. 결보기 평균 결정립크기가 소결시간과 소결온도가 증가함에 따라 증가하여, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 결정립크기는 소결온도와 소결시간이 증가함에 따라 증가하는 것으로 판단된다. 한편 소결체의 상대밀도

Fig. 1. Scanning electron micrographs of fracture surface of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered (a) at 350°C for 30 seconds and (b) at 370°C for 1200 seconds.

Fig. 2. Variation of electric resistivity of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered body with sintering time for various sintering temperatures.

는 본 실험의 소결조건에서는 모두 99.8%를 나타내어 소결공정변수에 따른 큰 변화는 나타나지 않았다. 이것은 방전플라즈마 소결시 70 MPa이라는 높은 압력과 작은 원료분말 크기(입자크기: $1 \mu\text{m}$ 이하)에 기인하는 것으로 생각된다.

그림 2에 350°C , 370°C 소결체의 소결시간에 따른 상온 전기저항의 변화를 나타내었다. 전기저항은 소결시 가압 방향과 수직인 방향으로 측정하였다. 소결온도 350°C 의 경우 소결시간이 30초에서 180초로 증가함에 따라 전기저항은 약 $1.17 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 에서 약 $0.97 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 로 약 17%정도 감소하였으며, 600초 소결한 경우에는 180초 소결한 경우에 비하여 약간 감소하는 경향을 나타내었으나 큰 변화는 나타나지 않았다. 소결온도 370°C 의 경우에는 180초 소결에 약 $0.95 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 를 나타낸 후 소결시간의 증가와 함께 지속적으로 감소하여 1200초 소결에는 약 $0.85 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ 를 나타내어 약 11% 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 소결시간이 증가함에 따라 소결시 가압방향과 수직인 방향의 전기저항이 감소하는 경향을 나타내었으며, 소결시간의 증가에 따른 전기저항의 감소는 소결시간의 증가에 따른 결보기 결정립 크기의 증가에 의한 것으로 생각된다.

그림 3에 350°C , 370°C 소결체의 소결시간에 따른 상온 Seebeck 계수 값의 변화를 나타내었다. Seebeck 계수는 모두 양(+) 값을 나타내어 제조된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체는 p형 전도특성을 나타내었다. 소결온도 350°C 의 경우에는 소결시간이 증가함에 따라 Seebeck 계수가 감소하였으나, 소결온도 370°C 의 경우에는 소결시간이 증가함에 따라 Seebeck 계수가 증가하였다. Seebeck 계수는 식 (1)과 같이 표현된다[15].

Fig. 3. Variation of Seebeck coefficient of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered body with sintering time for various sintering temperatures.

Fig. 4. Variation of carrier concentration and carrier mobility of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered body with sintering time for various sintering temperatures.

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

여기서 α 는 Seebeck 계수, A 는 산란인자, n 은 전하농도이다. Seebeck 계수는 일반적으로 산란인자가 크고, 전하농도가 낮을 수록 큰 값을 가지는 것으로 알려져 있다.

그림 4에 350°C , 370°C 소결체의 Hall 효과를 측정하여 계산된 전하농도와 전하이동도의 소결시간에 따른 변화를 나타내었다. 전하농도는 소결온도 350°C 의 경우에는 소결시간의 증가와 함께 증가하였으나, 소결온도 370°C 의 경우에는 소결시간의 증가와 함께 약간 감소하는 경향을 나타내어, 그림 3의 Seebeck 계수의 변화가 전하농도의 변화에 기인함을 알 수 있다. Bi-Te계 열전재료에서 전하농도는 점결함의 일종인 anti-site defect와 공공(vacancy)의 종류 및 수에 영향을 받는다고 알려져 있다[16]. Bi-Te계

와 같이 강한 이온결합을 이루고 있는 재료에서 anti-site defect와 공공이 존재할 경우 전기적 중성상태를 유지하기 위하여 전자(electron) 또는 정공(hole)이 생성되어 전하농도에 영향을 미치게 된다. 일반적으로 p형 전도특성에 영향을 미치는 결함과 n형 전도특성에 영향을 미치는 결함이 동시에 존재한다고 알려져 있으며, Bi-Te계 열전재료의 전도특성은 이들 결함들의 상대적 양과 가해진 전장(electric field)하에서의 이들 결함들의 산란에 의존하는 것으로 알려져 있다. Bi-Te계 열전재료의 전도특성을 좌우하는 이들 결함들은 조성의 변화뿐만 아니라 기계적변형과 열에너지의 투여 등에 의해 상대적 양이 달라질 수 있다고 보고되고 있다[17-20]. 기계적 변형은 n형 전도특성에 기여하는 결함을 증가시켜 p형 전하농도를 감소시키며, 열에너지의 투여(열적 활성화 과정)는 n형 전도특성에 기여하는 결함을 감소시켜 p형 전하농도를 증가시킬 수 있다고 보고되고 있다. 방전플라즈마 소결과정은 하나의 열적활성화 과정으로 소결과정이 진행됨에 따라 p형 전하농도가 증가할 것으로 예상되나, 본 실험의 경우 상대적으로 높은 소결온도인 370°C에서 소결한 경우에는 소결시간이 증가함에 따라 p형 전하농도가 감소하였다. 이것은 플라즈마 활성 소결 중의 상대적으로 높은 온도에서의 높은 압력에 의한 기계적 변형 등에 의한 것으로 판단되나, 추후 이에 대한 검토가 필요할 것으로 생각된다. 전하 이동도는 소결온도 350°C의 경우에는 소결시간이 증가함에 따라 감소하였으며, 소결온도 370°C의 경우에는 소결시간의 증가와 함께 증가하는 거동을 나타내어, 전하농도의 변화 거동과는 상반된 결과를 나타내었다. 전하이동도는 일반적으로 전하의 산란에 의존하므로, 전하농도가 높으면 산란이 증가하여 이동도가 감소하고 전하농도가 낮으면 산란이 감소하여 이동도가 증가하는 것으로 알려져 있다[20]. 본 실험의 경우에도 일반적으로 알려진 전하농도와 전하이동도의 상관관계를 나타내었다. 그림 3의 전기저항의 변화는 이러한 전하농도와 전하이동도의 변화의 영향이 동시에 반영된 것으로, 350°C 소결체의 전기저항에는 전하농도가 크게 영향을 미치며, 370°C 소결체의 전기저항에는 전하이동도가 크게 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이와 같이 소결체의 전기저항에 미치는 전하농도와 전하이동도의 영향이 소결온도에 따라 다를 수 있다. 특히 소결온도 370°C의 경우가 소결온도 350°C의 경우보다 높은 전하농도에도 불구하고 높은 전하이동도를 나타내어, 상대적으로 낮은 전기저항을 나타내고 있다.

그림 5에 350°C, 370°C 소결체의 소결시간에 따른 상온 열전도도의 변화를 나타내었다. 열전도도는 방전플라즈마 소결시 가압방향과 평행한 방향으로 측정하였다. 소결온도 350°C의 경우에는 소결시간이 증가함에 따라 열전도도

Fig. 5. Variation of thermal conductivity of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered body with sintering time for various sintering temperatures.

가 증가하였으며, 소결온도 370°C의 경우에는 소결시간이 증가함에 따라 열전도도가 감소하였다. 소결온도가 증가함에 따라 결정립크기가 증가하고 전기저항이 감소하는 결과를 나타내어, 소결체의 열전도도는 소결시간의 증가와 함께 큰 변화가 없거나 증가할 것으로 예상되었다. 그러나 소결온도 370°C의 경우에는 소결시간의 증가와 함께 열전도도가 감소하는 경향을 나타내었다.

제조된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체가 등방적 특성을 가진다면 방전플라즈마 소결시의 가압방향에 무관하게 전기저항과 열전도도가 같은 거동을 나타내어야 한다. 본 실험의 경우 소결온도 350°C의 경우에는 전기저항과 열전도도가 같은 변화 거동을 나타내었으나, 소결온도 370°C의 경우에는 전기저항과 열전도도가 서로 상반된 변화 거동을 나타내었다. 전기저항 측정방향과 열전도도 측정방향이 서로 수직 관계에 있으므로, 370°C에서 소결된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체는 이방성(anisotropic)특성을 가진 것으로 판단된다. Bi-Te계 화합물의 결정구조는 $R\bar{3}m$ 공간군의 육방정계로 a축과 b축에 비해 c축이 거의 7배나 더 긴 구조를 가진다. c축으로 $\text{Te}^{(1)}\text{-Bi-Te}^{(2)}\text{-Bi-Te}^{(1)}$ 의 적층구조를 가지며 $\text{Te}^{(1)}\text{-Te}^{(1)}$ 사이에 약한 반데르발스(van der Waals) 결합을 가지고 있으며, a축과 b축 방향으로 강한 공유결합과 이온결합을 가지고 있다. 이러한 결정구조의 특징으로 a축과 b축 방향이 c축 방향에 비하여 전기전도도는 약 4배, 열전도도는 약 2배 높은 값을 나타내는 것으로 알려져 있다[21]. Seebeck 계수는 축 방향에 무관하게 서로 동등한 값을 가지는 것으로 알려져 있다[21].

그림 6에 각각의 소결공정조건에서 제조된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체를 XRD 분석한 결과를 나타내었다. XRD 분석은 방전플라즈마 소결시의 가압방향에 수직한 면에 대하여

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ sintered body for various sintering temperatures and sintering times.

이루어 졌으며, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 (110) 면과 (0015) 면을 중심으로 이루어 졌다. (110) 면은 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 결정구조에서 c축에 평행한 면을 나타내고, (0015) 면은 c축에 수직인 면을 나타낸다. 소결온도 350°C의 경우에는 소결시간의 증가와 함께 (110) 면의 회절피크의 상대강도와 (0015) 면의 회절피크의 상대강도가 큰 변화가 없이 (0015) 면의 회절피크의 상대강도가 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 소결온도 370°C의 경우에는 소결시간의 증가와 함께 (0015) 면의 회절피크의 상대강도가 현저히 증가하는 경향을 나타내었다. 따라서 소결온도와 소결시간이 증가함에 따라 방전플라즈마 소결의 가압방향과 평행하게 c축이 배향되며, 이러한 경향은 소결온도 350°C 보다 소결온도 370°C에서 현저하게 나타남을 알 수 있다. 이러한 결정구조의 우선적 배향은 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 의 결정구조 이방성에 의해 소결체의 열/전기적 특성에 이방성을 부여하게 된다. 즉 소결시 가압방향으로의 c축의 배향이 증가하면 가압방향으로의 전기저항은 증가하고 열전도도는 감소하나, 가압방향과 수직인 방향으로의 전기저항이 감소하고 열전도도가 증가한다. 본 실험의 경우 전기저항과 열전도도의 측정방향이 상호 수직관계에 있으며, 열전도도를 가압방향으로 평행하게 측정하였으므로, 그림 5의 소결온도 370°C에서의 소결시간 증가에 따른 열전도도의 감소는 이러한 결정의 우선적 배향에 의한 것으로 판단된다. 또한 그림 2의 전기저항의 경우에도 소결온도에 따라 전하농도와 전하이동도의 기여도가 다른 것은 소결시간 변화에 따른 결정립크기의 변화뿐만 아니라 이러한 결정 배향효과가 나타난 결과로 판단된다. $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 압출의 경우에도 가압에 의해 결정의 우선적 배향이 일어나는 것이 보고되고 있다[22]. 압력에 의한 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 결정의 우선적 배향

의 원인은 명확하지 않으나 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 가 c축 방향으로 약한 반데르발스 결합력을 가지고 a축과 b축 방향으로는 강한 공유결합과 이온결합을 가지는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 즉 상대적으로 약한 반데르발스 결합력이 c축 방향으로 존재하기 때문에, c축 방향으로 원자들이 결합되어 결정립이 성장하기 보다는 c축에 수직인 방향으로 결합을 이루어 결정립이 성장하는 것이 에너지적으로 보다 안정하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

방전플라즈마 소결된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 열/전기적 특성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 방전플라즈마 소결된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체는 소결시 가압방향과 평행하게 결정의 c축이 배향되었으며, 이러한 결정배향은 소결온도와 소결시간이 증가함에 따라 증가하였다.
- 2) 방전플라즈마 소결된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체는 소결과정 중의 결정배향에 의해 열/전기적 특성에 이방성을 나타내었으며, 이러한 열/전기적특성의 이방성은 소결온도와 소결시간이 증가함에 따라 증가하였다.
- 3) 소결온도가 상대적으로 낮은 350°C에서 소결된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 소결시간에 따른 전기저항과 열전도도의 변화거동은 결정립크기의 변화와 일치하였으며, 소결온도가 상대적으로 높은 370°C에서 소결된 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 소결체의 소결시간에 따른 전기저항과 열전도도의 변화거동은 결정배향의 정도와 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 한국기계연구원 부설 재료연구소의 주요사업의 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 Shinbunsha, Tokyo (1985) 13 (Japanese).
- [5] H. Scherrer and S. Scherrer: CRC Handbook of Thermoelectrics, D. M. Rowe (Ed.), CRC Press, New York (1995) 211.
- [6] A. M. Rao, X. Ji and T. M. Tritt: MRS Bull., **31**(2006) 218.
- [7] B. Poudel, Q. Hao, J. Liu and M. S. Dresselhaus: Sci.,

- 320** (2008) 634.
- [8] Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen and Z. Ren: *Nano Lett.*, **8** (2008) 2580.
- [9] G. G. Lee, S. H. Kim, G. H. Ha and K. T. Kim: *J. Kor. Powder Metall. Inst.*, **17** (2010) 336 (*Korean*).
- [10] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang and T. M. Tritt: *Appl. Phys. Lett.*, **94** (2009) 102111.
- [11] ASM International Handbook Committee: *ASM Handbook Vol.7 Powder Metal Technologies and Applications*, ASM International, New York (1998) 583.
- [12] L. D. Zhao, B. P. Zhang, J. F. Li, H. L. Zhang and W. S. Liu: *Solid State Sci.*, **10** (2008) 651.
- [13] M. Scheele, N. Oeschler, K. Meier, A. Kornowski, C. Klinke and H. Weller: *Adv. Funct. Mater.*, **19** (2009) 3476.
- [14] Y. J. Kim, C. G. Kim, C. J. Kim and S. L. Lee: *Metallographie*, Hak Mun Publishing Co., Seoul (1996) 53 (*Korean*).
- [15] X. D. Liu and Y. H. Park: *Mater. Trans.*, **43** (2003) 681.
- [16] P. Pecheur and G. Toussaint: *J. Phys. Chem. Solids*, **53** (1992) 1067.
- [17] R. Ionescu, J. Taklouszky, N. Nistor and A. Chiculita: *Phys. Status Solids A*, **27** (1975) 27.
- [18] J. Horak, K. Cermak and L. Koudelka: *J. Phys. Chem. Solids*, **47** (1986) 805.
- [19] H. Scherrer and S. Scherrer: *CRC Handbook of Thermoelectrics*, D. M. Rowe (Ed.), CRC Press, New York (1995) 233.
- [20] K. W. Cho and I. H. Kim: *Mater. Lett.*, **59** (2005) 966.
- [21] R. Srinivasan, N. Gothard and J. Spowart: *Mater. Lett.*, **64** (2012) 1772.
- [22] S. S. Kim and T. Aizawa: *Met. & Mater., Inter.*, **12** (2006) 317.