

Bi₂Se₃ 함량에 따른 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 가압소결체의 열전특성

김희정 · 오태성 · 현도빈*

홍익대학교 공과대학 금속·재료공학과

*한국과학기술연구원 금속연구부

Thermoelectric Properties of the Hot-Pressed Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ Alloys with the Bi₂Se₃ Content

Hee-Jeong Kim, Tae-Sung Oh and Dow-Bin Hyun*

Dept. of Metall. and Mater. Sci., Hong Ik University, Seoul 121-791

*Metals Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791

(1998년 2월 13일 받음, 1998년 3월 9일 최종수정본 받음)

초 록 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ (0.05 ≤ x ≤ 0.25) 합금분말을 기계적 합금화 공정으로 제조하여 가압소결 후, Bi₂Se₃ 함량에 따른 열전특성의 변화거동을 분석하였다. 기계적 합금화로 제조한 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 가압소결체는 단결정과는 달리 donor dopant의 첨가없이도 n형 전도를 나타내었다. Bi₂(Te_{0.85}Se_{0.15})₃ 합금분말을 (50% H₂ + 50% Ar) 분위기 중에서 환원처리하여 가압소결시, 분말 표면의 산화층 제거와 과잉 Te 공극자의 소멸에 기인한 전자 농도의 감소로 p형으로 전이되었다. 기계적 합금화로 제조한 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 가압소결체는 x=0.15 조성에서 1.92 × 10⁻³/K의 최대 성능지수를 나타내었다.

Abstract Thermoelectric properties of Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ (0.05 ≤ x ≤ 0.25), prepared by mechanical alloying and hot pressing, were investigated. Contrary to the p-type behavior of single crystals, the hot-pressed Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ exhibited n-type conduction without addition of donor dopant. When Bi₂(Te_{0.85}Se_{0.15})₃ powders were annealed in (50% H₂ + 50% Ar) atmosphere, the hot-pressed specimen exhibited a positive Seebeck coefficient due to the reduction of the electron concentration by removal of the oxide layer on the powder surface and annealing-out of the excess Te vacancies. Among the Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ fabricated by mechanical alloying and hot pressing, Bi₂(Te_{0.85}Se_{0.15})₃ exhibited a maximum figure-of-merit of 1.92 × 10⁻³/K.

1. 서 론

광통신용 광증폭기의 펌프 LD 모듈에서는 광출력과 발진파장의 안정성이 요구되며, 온도에 민감한 이들 특성의 안정성을 확보하기 위해 전자냉각모듈을 이용한 방열구조가 실용화되고 있다.^{1,2} 전자냉각모듈은 p형 열전재료 소자와 n형 열전재료 소자들이 전기적으로는 직렬 연결되어 있으며 열적으로는 병렬 연결된 구조를 갖는다. 전자냉각모듈은 기존의 가스압축식 냉각방식에 비하여 열응답 감도가 좋고 선택적 냉각이 가능하며, 무소음, 무진동으로 구조가 간단하여 유지 및 관리가 용이하다는 장점이 있다. 이에 따라 최근 열전재료를 이용한 전자냉각소자는 LD 모듈을 위시하여 컴퓨터의 IC 칩, CCD 촬상소자, 적외선 검출소자 등과 같은 전자부품의 국부냉각 뿐만 아니라 자동차용 냉온장고, 가정용 냉정수기 등에 다양하게 실용화되고 있다.¹⁾

Bi₂Te₃계 열전재료인 전자냉각소자는 냉각효율을 크게 하기 위하여 얇은 판상으로 제조되므로 소자가공시 열전재료의 기계적 강도가 요구된다. Bi₂Te₃계 단결정은 성능지수가 우수하나, c축에 수직인 벽개면을 따라 균열이 쉽게 전파하여 소자가공시 수율 저하가 가장 큰 문제점으로 지적되고 있다. 이에 따라 최근 단결정에 비해 기계적 강도가 우수한 다결정 열전재료의 제조공정 및 열전특성 향상에 관한

연구가 활발히 이루어지고 있으며, 그 일환으로 기계적 합금화법을 이용한 열전재료의 제조공정이 연구되고 있다.³⁻⁵⁾ 원료금속이 고 에너지 불-밀 내에서의 연쇄적인 파괴와 압접에 의해 합금분말로 변화되는 기계적 합금화 공정은 상온공정이기 때문에, 기존의 다결정 열전재료의 제조공정인 "용해/분쇄법"과 비교하여 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있다.^{3,6)} 또한 기계적 합금화 공정에서는 용해 과정이 없기 때문에 기존의 "용해/분쇄법"에서 합금분말 제조시 발생할 수 있는 Te, Se와 같은 칼코겐 원소의 휘발 및 조성의 편석을 방지할 수 있다.^{3,6)}

본 연구에서는 전자냉각용 Bi₂Te₃계 n형 다결정 열전재료를 개발하기 위해, Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ (0.05 ≤ x ≤ 0.25) 합금분말을 기계적 합금화 공정으로 제조하여 가압소결 후 Bi₂Se₃ 함량에 따른 열전특성의 변화거동을 분석하였다.

2. 실험 방법

크기 ~4mm, 순도 99.99% 이상의 Bi, Te와 Se granule을 아세톤, 증류수에서 초음파 세척하고 Bi는 10% 질산수용액, Te와 Se는 10% 염산수용액에서 각각 초음파 세척하여 표면 산화층을 제거한 후, 진공 오븐에서 건조하였다. 건조된 원료 granule들을 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ (0.05 ≤ x ≤ 0.25) 조성에 맞게 칭량하고 불과 원료의 무게비 5 : 1로

강구와 함께 공구강 vial에 장입하였다. Vial 내의 분위기는 기계적 합금화 공정중 원료의 산화를 방지하기 위하여 Ar 분위기로 유지하였으며, Spex mixer/mill을 사용하여 3시간 vibro 밀링하였다. X-선 회절분석으로 vibro 밀링한 분말의 결정상을 분석하고, Ar 분위기 중에서 시차열분석하였다.

3시간 vibro 밀링하여 제조한 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 합금분말을 상온에서 430 MPa의 압력으로 성형하였다. 성형체를 흑연 몰드에 장입하고 10⁻⁵ torr의 진공중에서 30 MPa의 압력을 가하면서 20 °C/min의 승온속도로 550 °C에서 30 분간 유지하여 가압소결하였다. X-선 회절분석으로 소결체의 결정상을 분석하였으며, 시차열분석으로 이차상의 유무를 확인하였다.

Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 가압소결체를 5 × 5 × 10 (mm) 크기로 가공하여 상온에서 Seebeck 계수 (α), 전기비저항 (ρ) 및 열전도도 (κ)를 측정하였다. Seebeck 계수는 공기중에서 시편 한쪽을 sub-heater로 가열하여 시편 양단의 온도차를 10 °C 정도로 유지한 후, 이에 의해 발생하는 전위차를 측정하여 구하였다. 전기비저항과 열전도도는 Harman법을 이용한 Z-meter로 측정하였으며,⁷⁾ 이때 대류에 의한 열전도를 최소화하기 위하여 측정장치의 내부를 10⁻⁵ torr의 진공분위기로 유지하였다.

3. 결과 및 고찰

Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ (0.05 ≤ x ≤ 0.25) 조성에 맞게 혼합하여 3시간 기계적 합금화한 분말의 X-선 회절패턴을 그림 1에 나타내었다. 이 결과에서 Bi₂Se₃ 함량 x ≤ 0.25까지의 조성에서 3시간의 vibro 밀링에 의해 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 합금분말이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

3시간 기계적 합금화하여 제조한 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 합금분말 및 이 합금분말들을 550 °C에서 30분간 가압소결한 시편의 시차열분석 결과를 그림 2에 나타내었다. Bi₂Se₃ 함량 x ≤ 0.1 조성의 합금분말에서는 600 °C 부근에서 합금분말의 용해에 의한 단일 흡열피크만이 관찰되어 기계적 합금화에 의해 균질한 고용체 합금분말이 형성되었음을 알 수 있다. Bi₂Se₃ 함량 x = 0.15 조성의 분말의 경우에는 기계적 합금화한 batch에 따라 그림 2(b) 또는 (c)와 같이 600 °C 부근 온도에서 한 개 또는 두 개의 흡열피크가 관찰되었다. 그러나, Bi₂Se₃ 함량 x ≥ 0.2 조성의 분말에서는 600 °C 부근 온도에서 항상 두 개의 근접한 흡열피크가 관찰되었으며, 이로부터 분말이 서로 다른 두 조성으로 이루어져 있다고 예측할 수 있다. 그림 2의 결과로부터 기계적 합금화로 균질한 조성의 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 합금분말을 제조하기 위한 공정시간은 Bi₂Se₃ 함량이 증가할수록 증가한다고 판단되었다. Bi₂Se₃ 함량 x ≥ 0.15 조성의 가압소결체는 시차열분석 결과 그림 2(c) 및 (d)와 같이 600 °C 부근 온도에서 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃의 용해에 기인한 단일 흡열피크만이 관찰되어, 기계적 합금화한 분말과는 달리 균일한 조성으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. Bi₂Se₃ 함량 x ≥ 0.15의 경우에도 3시간 이상 기계적 합금화하므로써 단일 조성의 Bi₂(Te_{1-x}

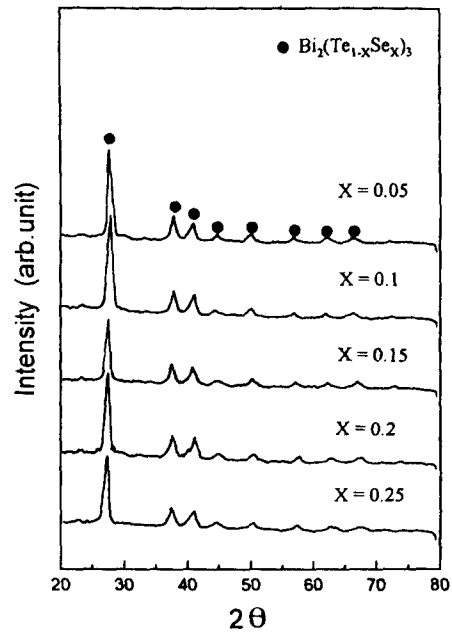


Fig. 1. XRD patterns of the Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ powders mechanically alloyed for 3 hours : (a) x=0.05, (b) x=0.1, (c) x=0.15, (d) x=0.2, and (e) x=0.25.

Se_x)₃ 합금분말의 제조가 가능하다. 그러나, 공구강 vial 내에서 공구강 볼과 함께 장시간 vibro 밀링시 분말의 Fe 오염이 발생할 수 있다.⁸⁾ 또한 3시간 vibro 밀링하여 제조한 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ (x ≥ 0.15) 합금분말들도 550 °C에서 가압소결시 조성의 균질화가 이루어졌다. 따라서, 본 연구에서는 열전특성을 측정하기 위한 가압소결체를 제조시 Bi₂Se₃ 함량 x ≥ 0.15 조성의 경우에도 x ≤ 0.1 조성과 동일하게 3시간 vibro 밀링한 합금분말을 사용하였다.

Bi₂Se₃ 함량에 따른 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 가압소결체의 Seebeck 계수를 그림 3에 나타내었다. Dopant를 첨가하지 않은 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 단결정에서는 Bi₂Te₃-rich 조성 영역에서 p형 전도를 나타내며, ~33% Bi₂Se₃ 조성에서 p-n 천이가 발생한다고 보고되고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 그러나 기계적 합금화로 제조한 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 가압소결체는 그림 3과 같이 0.05 ≤ x ≤ 0.25 조성 영역에서 음의 Seebeck 계수를 나타내어 n형 반도체이었다. 기계적 합금화로 제조한 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 가압소결체가 donor dopant를 첨가하지 않았음에도 불구하고 단결정과 달리 n형 전도를 나타내는 이유는 anti-structure 결함 형성의 억제에 기인한 정공 농도의 감소와 더불어 분말공정중 발생한 분말의 표면산화와 과잉 Te 공격자의 형성에 의한 전자 농도의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. Bi₂Te₃계 합금을 단결정으로 제조하는 경우에는 용해공정중 증기압이 높은 Te의 휘발이 발생하며, Bi가 Te의 빈자리를 차지하는 anti-structure 결함이 형성되므로써 식 1과 같이 정공이 형성되어 p형 전도를 나타낸다.¹²⁾

$$Bi_2Te_3 = 2Bi_{Te'} + V_{Te}^* + 2V_{Bi}^* + 3/2 Te_{2(g)} + 2h^* \quad (1)$$

그러나, 기계적 합금화로 제조한 합금분말에서는 용해공

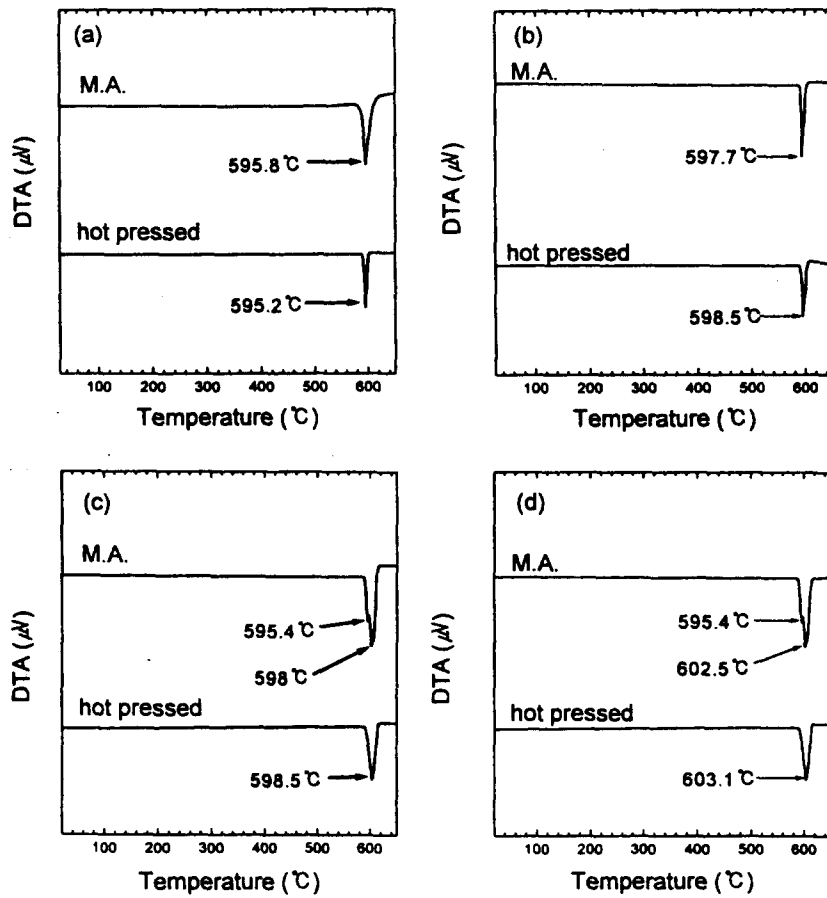


Fig. 2. DTA curves of the mechanically alloyed $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ powders and hot pressed specimens : (a) $x=0.1$, (b) $x=0.15$, (c) $x=0.15$, and (d) $x=0.2$. (Note that (b) and (c) are the same composition)

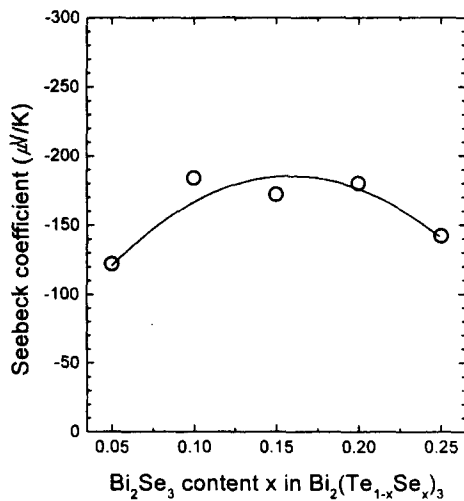


Fig. 3. Seebeck coefficient of the hot-pressed $\text{Bi}_2(\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ as a function of the Bi_2Se_3 content.

정이 수반되지 않으므로 Te 휘발에 기인한 anti-structure 결함 농도, 즉 정공 농도가 단결정에 비해 훨씬 낮을 수 있다. 이와 더불어 기계적 합금화로 합금분말을 제조시 분말의 표면 산화가 용이하게 발생하며, Bi_2Te_3 계 고용체 합금에서 격자내에 존재하는 산소는 donor dopant로 작용하는 것으로 보고되고 있다.^{13,14} 또한 Bi_2Te_3 계 합금은 분쇄 등의 기계적 변형시 나선 전위들의 상호 교차에 의해 Bi 공격

자 보다 더 많은 Te 공격자가 형성되며, Te 공격자는 donor로 작용한다고 보고되고 있다.¹³⁾

합금분말의 표면 산화와 기계적 변형이 열전특성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 기계적 합금화로 제조한 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ 합금분말을 (50% H_2 + 50% Ar) 분위기 중에서 200°C ~ 400°C의 온도로 24시간 열처리하여 550°C에서 가압소결하였다. 또한 합금분말의 표면 산화층은 제거하지 않고 분말공정중 형성된 과잉 Te 공격자만을 소멸시킬 목적으로, $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ 합금분말을 100% Ar 분위기 중에서 400°C로 24시간 유지 후 550°C에서 가압소결하였다. 그림 4와 5에 합금분말의 열처리 온도에 따른 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ 가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항을 각기 나타내었다. (50% H_2 + 50% Ar) 분위기 중에서 300°C까지의 온도로 합금분말을 열처리시에는 $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_3$ 가압소결체의 Seebeck 계수와 전기비저항이 약간 증가하는 경향을 나타내었으나, 400°C에서 열처리에 따라 가압소결체가 p형으로 천이되어 양의 Seebeck 계수를 나타내었으며 전기비저항이 28 mΩ-cm로 크게 증가하였다. 이에 비해 100% Ar 분위기에서 400°C의 온도로 합금분말을 열처리시에는 가압소결체의 전기비저항이 11.5 mΩ-cm으로 증가하였으나, 아직 음의 Seebeck 계수를 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 합금분말을 100% Ar 분위기 중에서 400°C로 열처리시에는 과잉 Te 공

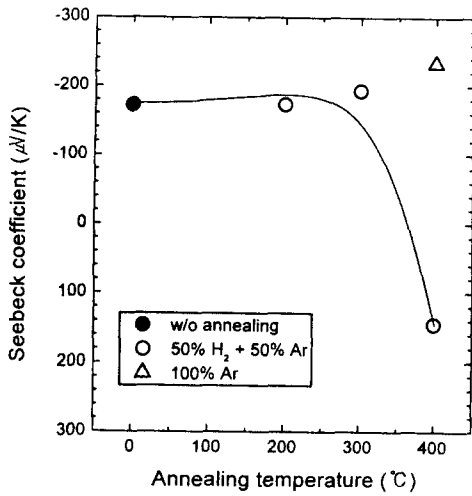


Fig. 4. Seebeck coefficient of the hot-pressed Bi₂(Te_{0.85}Se_{0.15})₃ as a function of the annealing temperature of the mechanically alloyed powder.

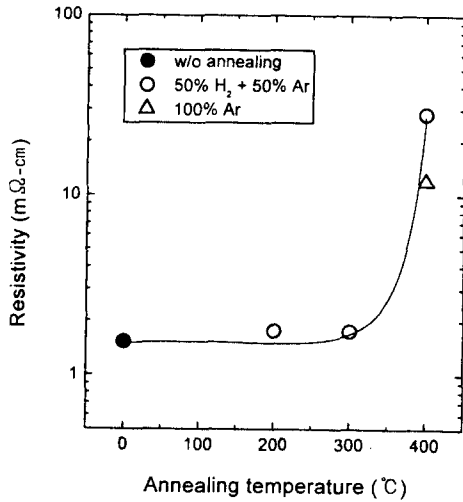


Fig. 5. Electrical resistivity of the hot-pressed Bi₂(Te_{0.85}Se_{0.15})₃ as a function of the annealing temperature of the mechanically alloyed powder.

격자의 소멸에 의한 전자 농도의 감소만이 발생하여 가압소결체의 전기비저항이 증가하였으나, (50% H₂ + 50% Ar) 분위기 중에서 400°C로 열처리시에는 과잉 Te 공격자의 소멸 뿐만 아니라 분말 표면의 산화층 제거에 의해 전자 농도가 더욱 감소되어 가압소결체가 단결정에서와 같이 p형으로 천이되었다고 판단할 수 있다. 즉, 기계적 합금화 공정중에 발생한 합금분말 표면의 산화와 과잉 Te 공격자의 형성이 모두 가압소결체의 전자 농도를 증가시키는데 기여한다고 결론지을 수 있다.

Bi₂Se₃ 함량에 따른 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 가압소결체의 전기비저항을 그림 6에 나타내었다. Bi₂Se₃ 함량에 따른 전기비저항의 변화는 그림 3에 나타난 Seebeck 계수의 변화와 동일한 거동을 나타내었으며, 이와 같은 Seebeck 계수와 전기비저항 사이의 비례 관계로부터⁹⁾ 기계적 합금화로 제조한 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ (0.05 ≤ x ≤ 0.25) 가압소결체는 상온에서 extrinsic 전도를 나타낸다는 것을 알 수 있다.

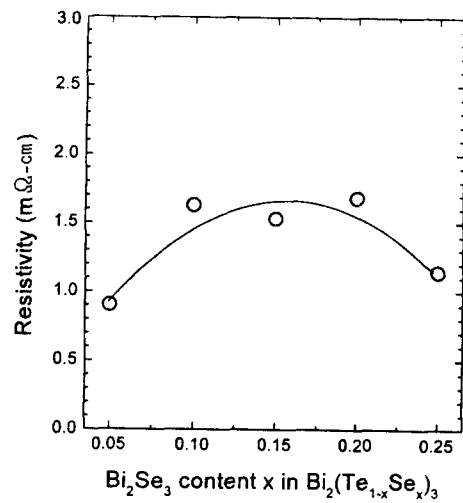


Fig. 6. Electrical resistivity of the hot-pressed Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ as a function of the Bi₂Se₃ content.

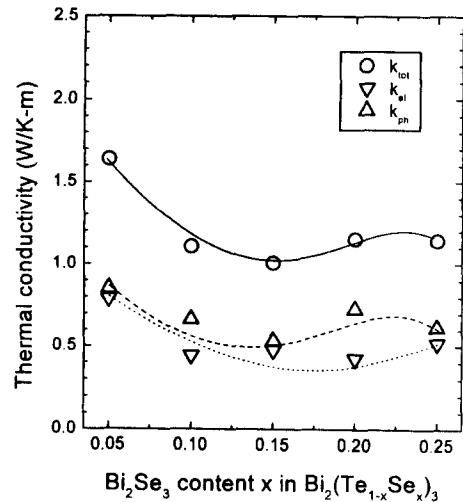


Fig. 7. Thermal conductivity of the hot-pressed Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ as a function of the Bi₂Se₃ content.

Bi₂Se₃ 함량에 따른 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 가압소결체의 열전도도를 그림 7에 나타내었다. Extrinsic 전도 영역에서 총 열전도도 κ_{total} 은 격자 열전도도 κ_{ph} 과 전하 이동에 의한 성분인 κ_{el} 의 합으로 표현할 수 있다.⁹⁾ Dopant를 첨가하지 않은 단결정 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃의 κ_{ph} 은 0 ≤ x ≤ 0.25 조성 영역에서 1.1 ~ 1.6 W/K-m으로 보고^{10, 15)}되고 있으나, 기계적 합금화로 제조한 가압소결체에서는 κ_{ph} 이 0.53 ~ 0.85 W/K-m로 저하하였으며 이는 가압소결체의 결정립계에서의 phonon 산란에 기인한다.¹⁶⁾

Seebeck 계수, 전기비저항 및 열전도도의 측정값으로부터 $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$ 의 식을 이용하여 구한 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 가압소결체의 성능지수를 그림 8에 나타내었다. Bi₂Se₃ 함량 x가 0.05에서 0.15로 증가함에 따라 Seebeck 계수의 증가와 열전도도의 감소에 기인하여 성능지수가 증가하여, x=0.15 조성에서 1.92 × 10⁻³/K의 최대 성능지수를 나타내었다. 그러나 Bi₂Se₃ 함량 x가 0.15 이상일 경우에는 주로 Seebeck 계수의 감소에 기인하여 성능지수가 감소하였으며, x=0.25 조성에서 1.30 × 10⁻³/K의 값을 나타내었

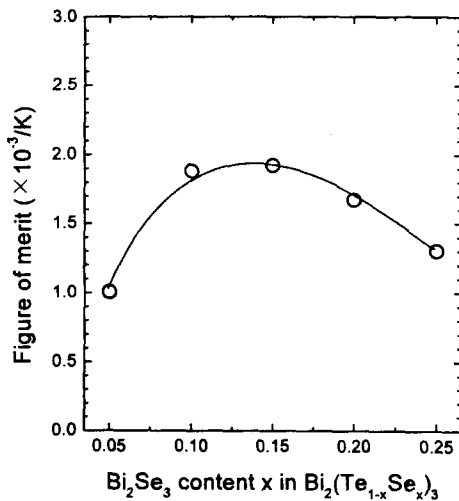


Fig. 8. Figure-of-merit of the hot-pressed Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ as a function of the Bi₂Se₃ content.

다. Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 단결정은 $x \leq 0.33$ 조성에서 p형 전도를 나타내므로 n형으로 전환시키기 위해 donor dopant를 첨가하며,⁹⁻¹¹⁾ n형 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 단결정에서는 HgBr₂를 첨가한 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 조성에서 $2.80 \sim 2.98 \times 10^{-3}/K$ 의 최대 성능지수가 보고되고 있다.^{17,18)} 기존의 다결정 열전재료의 제조공정인 “용해/분쇄법”으로는 Bi₂Se₃ 함량에 따른 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 가압소결체의 열전특성에 대한 연구가 보고된 바 없으나, 단결정에서 최대 성능지수를 나타내는 HgBr₂를 첨가한 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 조성의 가압소결체에서 $1.6 \sim 2.2 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수가 보고되었다.^{19,20)} 본 연구에서 기계적 합금화로 제조한 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.15})₃ 가압소결체는 단결정 중에서 최대 성능지수를 나타낸 n형 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃에 비해 떨어지나, 기존의 다결정 열전재료의 제조공정인 “용해/분쇄법”으로 제조한 n형 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체와는 거의 대등한 성능지수를 나타내었다.

4. 결 론

1) Bi₂Se₃ 함량이 증가함에 따라 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ ($0.05 \leq x \leq 0.25$)의 기계적 합금화의 완료에 요구되는 공정시간이 증가하였다.

2) 기계적 합금화로 제조한 Bi₂(Te_{1-x}Se_x)₃ 가압소결체는 $0.05 \leq x \leq 0.25$ 조성 영역에서 단결정과는 달리 n형 전도를 나타내었다.

3) 기계적 합금화로 제조한 Bi₂(Te_{0.85}Se_{0.15})₃ 합금분말을 (50% H₂ + 50% Ar) 분위기 중에서 400°C로 환원 처리하여 가압소결시, 분말 표면의 산화층 제거와 과잉 Te 공격자의 소멸에 의해 전자 농도가 감소되어 가압소결체가 p형으로 천이되었다.

4) 기계적 합금화로 제조한 Bi₂(Te_{0.85}Se_{0.15})₃ 가압소결체는 기존의 다결정 열전재료의 제조공정인 “용해/분쇄법”으로 제조한 n형 Bi₂(Te_{0.95}Se_{0.05})₃ 가압소결체와 거의 대등한 $1.92 \times 10^{-3}/K$ 의 성능지수를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 정보통신부 대학기초연구지원사업의 연구과제로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. D. M. Rowe, "CRC Handbook of Thermoelectrics," CRC Press, Boca Raton (1995) p.641
2. "Reliability Assurance Practices for Optoelectronic Devices in Loop Applications," Bellcore Report TA-TSY-000983, Issue 1 (1990)
3. F. Fukuda, A. Onodera, and H. Haga, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1993) 24
4. B. Y. Jung, S. E. Nam, D. B. Hyun, J. D. Shim, and T. S. Oh, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **35** (1997) 153
5. H. J. Kim, J. S. Choi, D. B. Hyun, and T. S. Oh, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **35** (1997) 223
6. A. Yanagitani, S. Nishikawa, Y. Kawai, S. Hayashimoto, N. Itoh, and T. Kataoka, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1993) 281
7. T. C. Harman, J. H. Cahn, and M. J. Logan, *J. Appl. Phys.*, **30** (1959) 1351
8. M. S. Kim and C. C. Koch, *J. Appl. Phys.*, **62** (1987) 3450
9. W. M. Yim and F. D. Rosi, *J. Solid-State Electronics*, **15** (1972) 1121
10. M. R. LaChance and E. E. Gardner, *Advanced Energy Conversion*, **1** (1961) 133
11. H. J. Goldsmid, "Thermoelectric Refrigeration," Plenum Press, New York (1964) p.113
12. J. Horak, K. Cermak, and L. Koudelka, *J. Phys. Chem. Solids*, **47** (1986) 805
13. J. M. Schultz, J. P. McHugh, and W. A. Tiller, *J. Appl. Phys.*, **33** (1962) 2443
14. D. M. Gel'fgat and Z. M. Dashevskii, *Inorg. Mater.*, **19** (1984) 1172
15. D. B. Hyun, H. P. Ha, and J. D. Shim, *Proc. 11th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1992) 266
16. D. M. Rowe, "CRC Handbook of Thermoelectrics," CRC Press, Boca Raton (1995) p.101
17. H. Kaibe, M. Sakate, I. J. Ohsugi, and I. Nishida, *Proc. 8th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, (1989) 195
18. G. T. Alekseeva, M. V. Vedernikov, P. P. Konstantinov, V. A. Kutasov, and L. V. Luk'yanova, *Proc. 14th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1995) 73
19. H. Imaizumi, H. Yamaguchi, H. Kaibe, and I. Nishida, *Proc. 7th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion*, (1988) 141
20. K. Nakamura, K. Morikawa, H. Owada, K. Miura, K. Ogawa, and I. Nishida, *Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics*, (1993) 110