

## アモルファス熱電材料

## Amorphous Thermoelectric Materials

松原 覚 衛\*

Kakuei Matsubara

## 1. はじめに

熱電発電はp型とn型半導体を接合して熱電対をつくり、その両端に温度勾配をつけてゼーベック効果により熱エネルギーを電気エネルギーに変換する手法である。この変換法は、構造が簡単で寿命が長く、多様な熱源に対応できる特徴があるので、これまで宇宙開発のための補助電源や高温排熱エネルギー回収用電源、極地遠隔用電源として開発されてきた<sup>1,2)</sup>。最近、米国エネルギー研究所で高温排熱回収用として30kWのプロトタイプ熱電発電システムが1986年に作られている<sup>3)</sup>。わが国においても、数年前からこの分野の研究が活発になってきており、昭和56年に電気学会と応用物理学会に熱電変換専門委員会が設置されて、材料開発とシステム開発の両面から実用化を目指して総合的に検討されている。また、民間機関では、電総研、原子力を含む電力会社、鉄鋼メーカー、その他素材メーカー等で研究が開始されており、ここ数年以内に実用化される可能性が極めて高くなってきている。

半導体を用いた熱電発電の研究は、歴史的に見ると、1957年ソ連のA. F. Joffe<sup>4)</sup>にまでさかのぼるが、現在のアモルファス・シリコン(a-Si)太陽電池の研究に比べると熱電変換の研究はかなり伸び悩みの状態が続いたといえる。その主な理由は、従来の熱電物質の性能を大幅にアップすることが容易でなかったことにある。この問題を解決するためには、オーソドックスな熱的手法によらない新しい製造技術(例えば、イオンを用いた非熱平衡状態下での反応プロセス)を用いた新材料の開発が不可欠である。

筆者らは、低加速で大容量のイオンビームを輸送する手法として開発されたクラスターイオンビーム(ionized-cluster beam: ICB)<sup>5)</sup>を用いて、アモルファス構造をもつ3d-遷移元素ケイ化物熱電材料の開発

研究を行っている<sup>6,7,8)</sup>。このアモルファス材料の性能は、これまでの熱的手法(例えば、熔融法、粉末焼結法など)で得られているものに比べると約30倍も大きい熱起電力をもち、熱電材料としての性能指数( $Z = S^2\sigma/\kappa$ , Sは熱起電力,  $\sigma$ は電気伝導度,  $\kappa$ は熱伝導率)は従来のものより2桁以上大きくなり、これまでの壁を破る高出力の熱電材料として期待されている。

アモルファス固体はその特有の原子配置のために異方性がなく均質である。その結果、耐摩耗性、耐食性、強度といった機械的性質は結晶を遥かに凌ぐものが作れる。さらに、キャリアの伝導機構、散乱などの結晶構造にかかわる物理的性質が結晶とは著しく異なるために、結晶材料より大幅に性能アップができる可能性が着実に示されつつある。

ここでは、このアモルファス構造をもつ鉄シリサイド( $\text{FeSi}_2$ )を中心として、製造方法、熱電特性、問題点、今後の進展の方向などについて述べてみたいと思う。

## 2. 熱電材料の性能指数

熱電発電器の電氣的出力と変換効率、熱電材料の性能指数 (figure of merit) と呼ばれる物質パラメータに大きく依存しており、これをZで表わすと次式のごとくなる。

$$Z = \frac{S^2\sigma}{\kappa} \quad (1)$$

ここで、Sはゼーベック係数(V/K),  $\sigma$ は電気伝導度( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ),  $\kappa$ は熱伝導率(W/K·cm)で、Zは(1/K)の単位をもつ。現在知られている比較的性能指数の大きい熱電材料、たとえば、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , PbTe化合物では $Z \sim 10^{-3}$  (1/K)であり、この値が実用化の一つの目安になっている。

この方式で得られる変換効率は、発電素子の内部抵抗と負荷抵抗とが等しいとき最大となり、簡単な計算から次のごとく導かれる。

\* 山口大学工学部電子工学科教授

〒755 山口県宇部市常盤台2557

$$\eta_{\max} = \frac{\Delta T}{T_{hj}} \cdot \frac{M-1}{M+T_{cj}/T_{hj}} \quad (2)$$

ここで、

$\frac{\Delta T}{T_{hj}}$  : カルノー効率,

$$M = [1 + 1/2 \cdot Z(T_{hj} + T_{cj})]^{1/2}$$

であり  $T_{hj}$ ,  $T_{cj}$  はそれぞれ高温と低温接合部の温度、 $\Delta T$  は両接点の温度差 ( $T_{hj} - T_{cj}$ ) である。

(2)式から明らかなように、最大効率は熱電材料の性能指数  $Z$  と動作温度によって決まる。たとえば、 $Z \approx 10^{-3}$  (1/K) の熱電材料で発電器をつくり、これを  $T_{hj} \approx 1000^\circ\text{C}$ ,  $T_{cj} \approx 200^\circ\text{C}$  で動作されたときの最大変換効率を求めると、このときのカルノー効率  $\Delta T/T_{hj} \approx 0.8$ ,  $M \approx 1.26$  から、 $\eta_{\max} \approx 0.14$  (約14%) になる。熱電材料の性能指数が  $Z \approx 10^{-4}$  (1/K) の値のものを使用したとすると、 $\eta_{\max} \approx 0.02$  (約2%) となり、変換効率が大幅に減少することがわかる。

このように熱電発電の実用化には、 $Z$  の値が少なくとも  $10^{-3}$  (1/K) より大きい熱電材料であることが必要である。一般には、熱電材料の性能指数  $Z$  は温度依存性をもっており、 $Z$  の大きな材料ほど温度変化が著しい。そのため、広い温度領域で  $ZT$  (無次元性能指数) の大きい材料であることも必要である。参考までに、図-1に各種熱電材料の性能指数  $Z$  の温度特性(実線)と  $ZT = 1$  の理論曲線(点線)を示す。高温領域で、 $ZT$  の大きい材料を開発することが熱電発電を実用化するために必要な条件である。

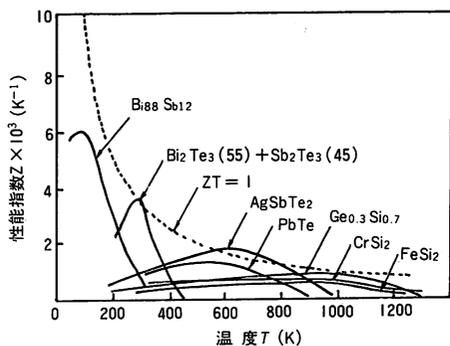


図-1 性能指数や温度依存性。破線は  $ZT = 1$  を示し、結晶や焼結体ではこれより大きな材料は少ない。

### 3. 3d-遷移元素ケイ化物

熱電材料の大幅な性能アップを目指すためには、まず取り扱う材料の選定が必要である。筆者らは、資源

的に豊富な Fe, Co, Cr, Mn などの 3d 遷移元素を含む化合物、とくにそのケイ化物について研究開発を進めている。

3d-遷移元素化合物には、イオン結晶と考えられる酸化物、ハロゲン化物、また侵入型化合物と考えられる炭化物、窒化物、ホウ化物などがある<sup>9)</sup>。この中で  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{MnSi}_2$  などのケイ化物には、電気伝導度の高い金属的性質を示すものや、半金属、半導体としての性質を示すものが多い。

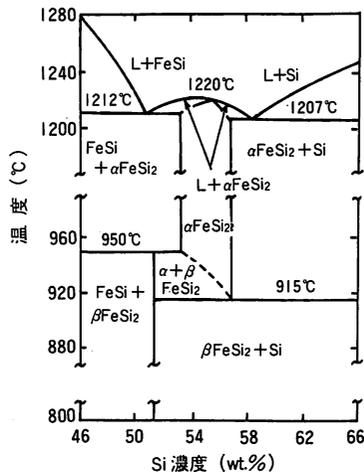


図-2 Fe-Si系の状態図。

Fe-Si系では、化学量論的  $\text{FeSi}_2$  が高温熱電材料として有望である。このケイ化物は、図-2の状態図に示すように、中間構造として  $\alpha$ -相と  $\beta$ -相が存在する<sup>10)</sup>。 $\alpha$ -相は格子定数  $a = 2.687$ ,  $c = 5.127 \text{ \AA}$  の正方晶 ( $P4/\text{mm}$ ) で、単位格子中に  $\text{FeSi}_2$  を1分子を含んでいる。図-3にその単位格子を示す。一方  $\beta$ -相は格子定数  $a = 9.863$ ,  $b = 7.797$ ,  $c = 7.833 \text{ \AA}$  の斜方晶で、単位格子中に16個の  $\text{FeSi}_2$  を含む。この  $\beta$ -相は  $\sim 970^\circ\text{C}$  安定な半導体で、 $987^\circ\text{C}$  で半導体-金属相変態をすることが知られている<sup>11)</sup>。この化合物は、製法によって p 型にも

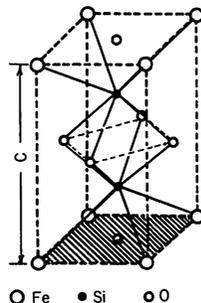


図-3  $\text{FeSi}_2$  (正方晶) の単位胞構造。

n型にもなるが、不純物をドーブすると安定になる。Al, Mnをドーブするとp型, またCoをドーブするとn型伝導を示す。焼結体の熱起電力と電気伝導度の値は、室温で、 $S \approx 300 \mu\text{V}/\text{K}$ ,  $\sigma \approx 10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ のオーダーである。

$\text{CrSi}_2$ は融点 $1550^\circ\text{C}$ 、結晶構造は六方晶で、格子定数 $a \approx 4.43 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.36 \text{ \AA}$ である<sup>12)</sup>。この化合物はp型伝導を示す縮退半導体で、高純度結晶では正孔濃度 $4 \sim 6 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の値をもち金属的伝導を示す。比較的高い熱起電力は $\text{CrSi}_2$ の焼結体で得られており、500Kでピーク値 $S \approx 200 \mu\text{V}/\text{K}$ をもつ。このときの電気伝導度は $\sigma \approx 5 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ のオーダーである<sup>13)</sup>。

Mn-Si系では、化学量論的組成の $\text{MnSi}_2$ は存在せず、X線に構造解析と熱分析により $\text{MnSi}_{1.73}$  ( $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ )とSiとが共晶合金を作ることが知られている<sup>14)</sup>。この化合物の構造は、図-4に示すように、Mn原子が正方晶( $a = 5.518$ ,  $c = 48.136 \text{ \AA}$ )の副格子を構成し、SiがC軸方向に配列した原子構造をとっている。この $\text{MnSi}_{1.73}$  ( $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ )は比較的単相(single phase)に近い構造をもっと考えられているが、製法によってはSi過剰組成にずれて $\text{MnSi}$ を析出することもあり、構造的にはかなり不安定である。焼結体の熱起電力と

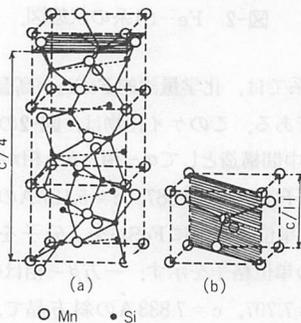


図-4  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ の1/4単位胞構造(a), Mnの副格子構造(b).

電気伝導度は、室温で $S \approx 100 \mu\text{V}/\text{K}$ ,  $\sigma \approx 6 \times 10^2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ のオーダーである<sup>13)</sup>。

主な3d-遷移元素ケイ化物の室温における熱電気的特性と最大変換効率の値を、熱電材料として最も高い性能指数の値をもつ $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ の値に比較して、表1に示す。

#### 4. クラスタ・イオンビーム(ICB)によるアモルファス膜形成<sup>6,7,8)</sup>

##### 4.1 蒸着条件

Fe-Si系アモルファス膜形成に用いたICB(ionized-cluster beam)蒸着装置の基本的な構成を図-5に示す。この手法は、噴射ノズル(直径 $\sim 1 \text{ mm}$ )をもつ2つの密閉型をつばにそれぞれ原料としてFeとSiを入れ、断熱膨張による過冷却現象で真空中にクラスタ・イオンとして噴出させる。このビームに電子のシャワーを浴びせてイオン化し、さらに適当な大きさの加速電圧を与えて基板上に蒸着する手法である。この研究では、チャンバー内に微量の酸素をフローして金属クラスタ・イオンと反応させた。酸素を導入する前の排気系の到達真空度は $10^{-7} \text{ Torr}$ 、酸素導入後の真空度は $10^{-4} \text{ Torr}$ であった。クラスタをイオン化す

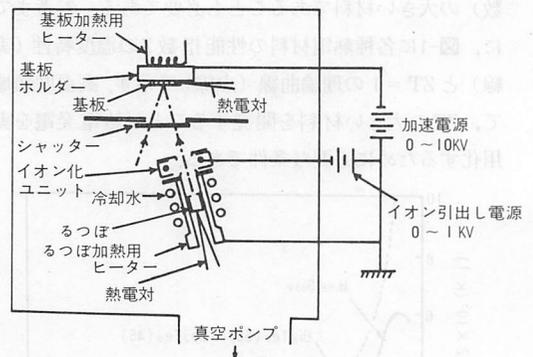


図-5 クラスタイオンビーム装置の基本的構造図。

表1 3d 遷移金属ケイ化物の熱電効率と最大特性

化合物	融点( $^\circ\text{C}$ )	$S(\mu\text{V}/\text{K})$	$\rho(\mu\Omega \text{cm})$	$k(\text{cal}/\text{cm}^2\text{K})$	$Z(1/\text{K})$	$\eta(\%)$
$\text{TiSi}_2$	1510	5	17	0.102	$3.5 \times 10^{-6}$	0.67
$\text{VSi}_2$	1750	10	60	0.027	0.15	2.1
$\text{CrSi}_2$	1550	100	910	0.024	1.1	6.9
$\text{MnSi}_{1.73}$	1150	120	2500	0.019	0.72	3.5
$\text{FeSi}_2$	1220	$\pm 250$	7500	0.023	0.71	3.1
$\text{CoSi}_2$	1326	12	50	0.034	0.20	1.8
$\text{NiSi}_2$	931	10	35	0.023	0.12	0.38
$\text{CuSi}_2$	1460	-70	150	0.046	1.7	3.5
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	585	$\pm 220$	1000	0.006	19.2	8.9

るための電子電流 (Ie) は0~300 mA, 加速電圧 (Va) は0~10kV で変化させ, 蒸着のるつば温度はSiで~2000°C, FeおよびSiOは1600~1800°Cの温度範囲で調整して組成比を決めた.

4.2 アモルファス FeSi<sub>2</sub> 薄膜の原子構造

蒸着した FeSi<sub>2</sub> 膜について X-線干渉散乱強度から求めた動径分布関数 (RDF) の一例を図-6に示す. それぞれのピークは膜中の動径 R の距離にある原子対を表わし, 図中に示してある Fe と Si 原子からなる原子の結合状態を示している. また, 図の(b)は電子線回折パターンである. この結果に示すように, 得られた鉄シリサイド膜は完全なアモルファス構造をとる.

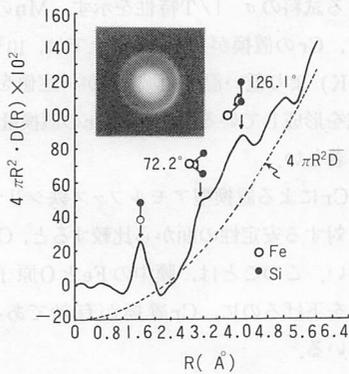


図-6 アモルファスβ-FeSi<sub>2</sub> 薄膜の動径分布関数 (RDF) と電子回折パターン.

この研究では, イオンの効果を調べるために, 10<sup>-4</sup> Torr の酸素雰囲気中で Si のみイオン化して蒸着した場合と Fe のみをイオン化して蒸着した場合について, RDF により原子構造の解析を行い, 相当する動径 R と FeSi<sub>2</sub> の単位格子との対応から次のことがわかった.

Si のみ蒸着した場合, O 原子は単位格子の側面, つまり大きい四辺形の面心の位置 (図-3の p 点に相当する位置; 単位格子中に 4 つある) に優先的に占有されており, 中央にある 2 つの Si 原子と結合している. 一方, Fe のみをイオン化した場合には, O 原子は単位格子の底面と上面にある 4 つの Fe 原子で囲まれた面心の位置 (図-3の q 点に相当する位置; 単位格子中に 2 つある) に入り, 隣接する Fe 原子と強い化学結合をつくっている. 等価的には, 4 つの Fe で囲まれた正四面体の中心軸上の Si 原子を頂点とする八面体の中央に酸素が入っていることになる.

このことは, 定性的には次のごとく考えることができる. すなわち, Fe も Si も酸素に対する親和力が強い元素であるので容易に酸素と結合して酸化物をつく

る. しかし, 一方の元素をイオン化すると酸素との反応が選択的に起こり, たとえば, Fe をイオン化した場合には薄膜中の Fe-O のボンドが優勢になり, ドナー中心を形成して n 型伝導を示す. 一方, Si をイオン化すると Si-O のボンドが優勢になり, これがアクセプタ中心を形成して p 型伝導を示すことがわかった.

アモルファス薄膜中でアクセプタとして作用する Si-O ボンドはイオン化した Si 原子と酸素の選択的な反応過程によってつくられるが, Si の代わりに SiO を原料として蒸着しても同等の大きさの熱起電力が生じる. したがって, p 型素子の熱起電力を熱的に安定にするために, SiO を原料として, さらに同じ遷移金属 Mn および Cr を置換不純物として添加して, 分子式 Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(SiO)<sub>2</sub> と Fe<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>(SiO)<sub>2</sub> の化合物薄膜を作製した. Mn, Cr は Fe に比べて酸素に対する親和力がわずかに強いために, Mn, Cr の添加はドナーとして作用する Fe-O ボンドの生成を妨げ, 熱的に安定な p 型素子をつくることのできる.

4.3 アモルファス FeSi<sub>2</sub> 薄膜の熱起電力と電気伝導度

アモルファス FeSi<sub>2</sub> 薄膜の熱起電力 S と, 電気伝導度 σ の測定から次のことがわかった. 酸素雰囲気 10<sup>-4</sup> Torr で Si のみイオン化して蒸着したアモルファス FeSi<sub>2</sub> 薄膜は ~550 K の温度領域で S ~ +5 mV/K の巨大ピークをもつ. また, この酸素分圧中で Fe のみイオン化して蒸着した場合, ~580 K の温度領域で S ~ -20 mV/K の負の熱起電力が発生する. また, 電気伝導 σ の温度特性から, これらのアモルファス膜は半導体的伝導を示し, その値は両者とも室温で σ ≃ 0.8 ~ 1.0 Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> であることがわかった. この値は, 結晶体や焼結体での値と比べると約 1/10 である.

図-7 は Fe の一部を Mn で置換したシリサイド膜 (アモルファス構造) の熱起電力 S の温度特性を示したも

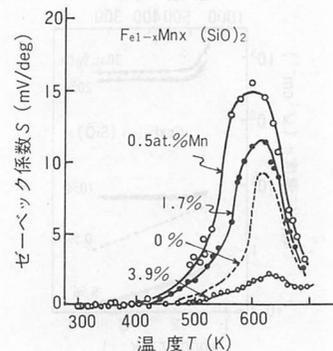


図-7 Fe の一部を Mn で置換したアモルファス FeSi<sub>2</sub> 薄膜の熱起電力 S の温度特性.

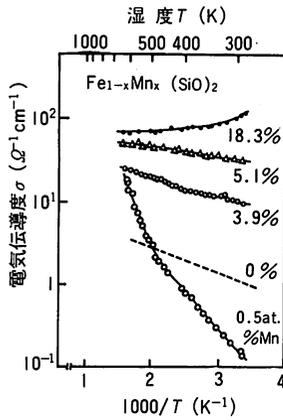


図-8 これらのアモルファス薄膜の電気伝導度 $\sigma$ の温度特性.

のである。Mnの置換量が0.5 at. % ( $X = 0.005$ ) まではMnの濃度に比例して熱起電力は大きくなり、 $\sim 550$  Kの温度領域ではp型で、 $S \sim +15$  mV/Kの巨大熱電力を生じる。この大きさは、結晶体や粉末焼結体で知られている $200 \sim 600 \mu\text{V/K}$ に比べて約30倍である。

図-8に、これらの薄膜の電気伝導率 $\sigma$ の温度特性を示す。熱起電力が最も大きい0.5 at. % Mnで $\sigma$ は室温

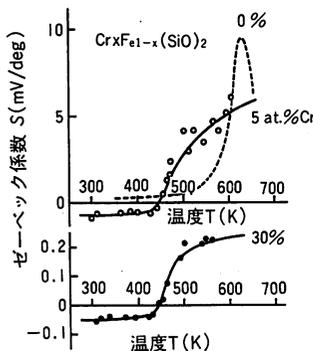


図-9 Feの一部をCrで置換したアモルファス $\text{FeSi}_2$ 薄膜の熱起電力 $S$ の温度特性.

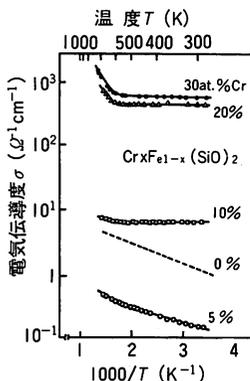


図-10 これらのアモルファス薄膜の電気伝導度 $\sigma$ の温度特性.

で $\sim 0.2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 、600 Kで $10 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ まで増加している。

図-9は置換不純物としてCrをドーブしたアモルファス膜の熱起電力 $S$ の温度特性を示したものである。Crの濃度が5 at. %の試料は $\sim 450$  Kまで弱いn型伝導を示しており ( $S \sim 200 \mu\text{V/K}$ )、それ以上の温度では温度上昇に伴って熱起電力はゆるやかに増加している。500 $\sim$ 700 Kの温度領域で $S \sim +5$  mV/Kが得られている。Crの濃度を30 at. %まで置換すると、熱起電力は $S \sim +0.2$  mV/Kまで低下する。Mnの場合と比較すると、約1桁程度置換量が多いにもかかわらず、熱起電力の低下が少ないことがわかる。図-10はCrの置換量の異なる試料の $\sigma - 1/T$ 特性を示す。Mnの場合と異なって、Crの置換が10 at. %以上では、 $10^3/T \sim 1.5$  ( $T \sim 667$  K) より低い温度領域で $\sigma$ が一定値をもち、出払い領域を形成している。また、Crの置換量による $\sigma$ の増加も著しい。

MnとCrによる置換型アモルファス鉄シリサイド薄膜を熱に対する安定性の面から比較すると、Cr置換量の方が高い。このことは、膜中のFeとO原子との電子親和力を下げるのに、Cr置換が有効であることを示唆している。

### 5. プラズマ照射によるアモルファス膜形成<sup>8)</sup>

3d-遷移元素ケイ化物熱電材料の実用化には、出力電流を高めるため少なくとも $100 \mu\text{m}$ 以上の厚膜が必要である。そのため現在では、高速レートで高融点材料(Fe, Cr, Co, Mnなど)が堆積できる大出力のEBガン(電子ビーム蒸着)とICB・イオンガンとを併用したデポジションについて検討を行っている。

図-11, 12は、反応性ガスとして $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ を用い、これらの電離プラズマから引き出したイオンを

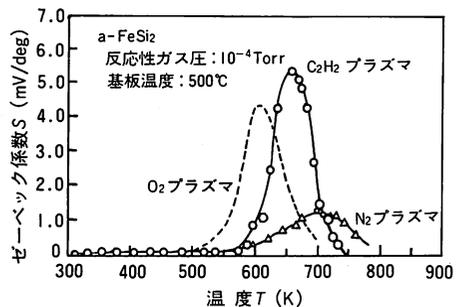


図-11  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ のプラズマ・イオン照射で作製したアモルファス $\text{FeSi}_2$ 薄膜の熱起電力 $S$ の温度特性.

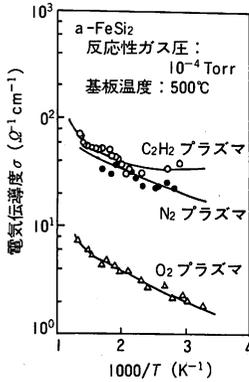


図-12 これらのアモルファス薄膜の電気伝導度 $\sigma$ の温度特性.

FeSi<sub>2</sub>のEB蒸着薄膜形成時に同時照射して堆積したアモルファス厚膜(～50 $\mu$ m)の熱起電力Sと電気伝導度 $\sigma$ の温度特性を示す。この結果で明らかのように、500～800 Kの温度領域で数mV/K程度の高い熱起電力が起り、ICB法で得られた結果と類似した特性を示している。反応性ガスによる特性上の違いは、O<sub>2</sub>プラズマの場合のSのピーク位置は～600 Kで最も低く、次いでC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>プラズマでは650 K、N<sub>2</sub>プラズマで～700 Kまで高温度にシフトしていることがわかる。

これらの反応性ガス・プラズマの発光分光分析とIRスペクトル測定の結果から、次のことがわかった。まず、O<sub>2</sub>ガスの場合では、膜中にFe-0、Si-0のボンドが形成されてドナーとアクセプター両方の不純物レベルを形成する。これらの不純物単位の活性化エネルギー $\Delta E_a$ 、 $\Delta E_d$ は～30meV、35meVであり、 $\Delta E_a \leq \Delta E_d$ である。その結果、熱起電力Sがピークをもつ温度領域ではアクセプターが支配的になり、これより高温領域ではドナーが支配的になる。

このことは、N<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス・プラズマの場合にも成り立つ。つまり、N<sub>2</sub>では膜中にFe-C、Si-Cボンドの形成、一方C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ではFe-C、Si-Cボンドの形成によりドナーとアクセプターによる不純物単位が伝導と密接に関係している。いずれの反応性ガス・プラズマの場合でも、FeとSiに対しては非常に高い電子親和力をもち容易にこれらのガスと反応して酸化物、窒化物、炭化物をつくることを考えると実験結果と矛盾しない。

なお、これらのアモルファス構造膜で現れる異常熱起電力の原因が、アモルファス特有のホッピングによるものか、あるいはポーラロンによるものかは現在のところ明らかではない。

## 6. むすび

反応性クラスター・イオンビーム(R-ICB)技術のもつ特徴を活かして、高出力熱電変換素子として期待できる鉄シリサイド(FeSi<sub>2</sub>)のアモルファス半導体を開発した。微量の酸素雰囲気中(～10<sup>-4</sup>Torr程度)でSiクラスターのみをイオン化するとp型が、またFeクラスターのみをイオン化するとn型が得られ、動径分布関数RDFによる構造解析とIRスペクトル測定結果からアモルファス膜中に生成されるSi-0ボンド、およびFe-0ボンドの形勢よることが明らかになった。これらの薄膜の熱電特性を調べた結果、熱起電力はP型素子で1 K当たり+15mV、n型で-20mV、電気伝導率が1～10 $\Omega^{-1}$ cm<sup>-1</sup>程度であることがわかった。これらの素子の熱伝導率は10<sup>-2</sup>～10<sup>-3</sup>W/K $\cdot$ cmであるので、熱電変換素子としての性能指数としては、約10<sup>-2</sup>1/K程度のものが得られたことになり、実用化に大きく近付いたことになる。

## 参考文献

- 1) K. F. Gantz et al.; Nuclear Flight, Vol. 3(1960), 138-141.
- 2) R. C. Schlichting et al.; Adv. Energy Conv., Vol. 2 (1962), 299-304.
- 3) J. Bearden et al.; Proc. 6th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conv., (1986), 138-143.
- 4) A. F. Joffe; "Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling", (1957), Interscience Pub Co.
- 5) T. Takagi; Thin Solid Films, Vol. 9, (1982), 1-9.
- 6) K. Matsubara et al.; Proc. Int. Ion Engin. Congress, ISIAI '83 & IPAT '83, (1983), 1221-1224.
- 7) K. Matsubara, T. Koyanagi and T. Takagi; Proc. 6th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conv., (1986), 1-4.
- 8) K. Matsubara, T. Koyanagi and T. Takagi; Proc. 11th Symp. on Ion Sources and Ion-assisted Technol., (1987), 443-446.
- 9) 岡田利弘, 橋本魏洲; 明日のエネルギー, 7号(1963), 122-130.
- 10) I. N. Strukov and P. V. Geld; Fiz. Metal. Metalloved. Vol. 4, (1957)190.
- 11) 坂田民雄, 西田勲夫; 日本金属学会会報, Vol. 15, No. 1 (1976), 11-21.
- 12) I. Z. Radovsky et al.; Fiz. Metal. Metalloved, Vol. 19 (1955), 514-518.
- 13) 西田勲夫; 材料科学, Vol. 15, No. 2(1978), 12-26.
- 14) Y. Fujino et al.; Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 3, (1963), 431-434.