

特集

スーパーエネルギーテクノロジー

高温熱電変換材料の新展開

New Development in High-Temperature Thermoelectric Materials

河本邦仁*

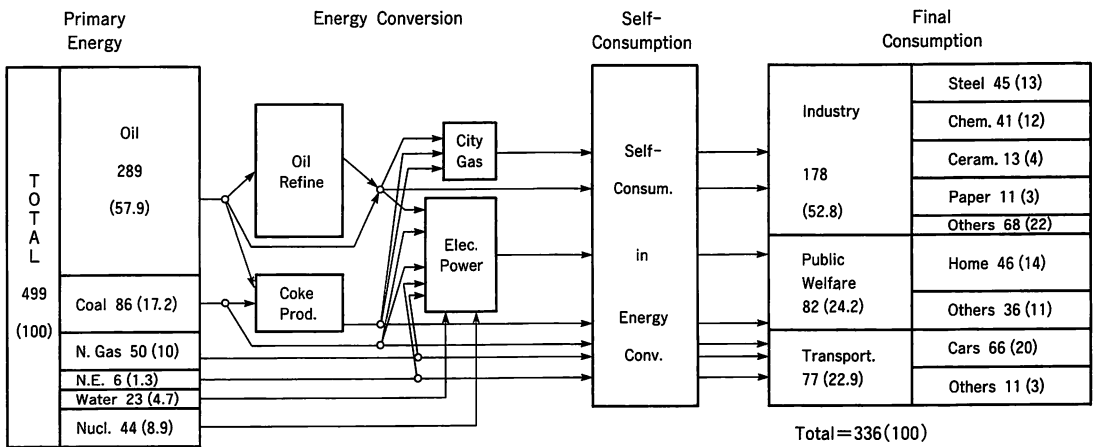
Kunihito Koumoto

1. はじめに

まず、図-1に示すわが国のエネルギーフロー（1989年度）を見てみよう¹⁾。一次供給エネルギーとして石油、石炭、天然ガス、原子力、水力、地熱等の新エネルギーを原油換算で合計約5億kl使用している。これが各種の変換過程を経る間にエネルギー損失し、産業、民生、輸送等で最終消費にいたる段階で約2/3に相当する3.36億klに減っている。更に、最終消費段階において仮に半分が有効に利用されるとしても1.68億klが無駄になるから、トータルで一次供給エネルギーの約1/3が有効に使われるのみで、残り2/3はみすみす捨てられている。そして、捨てられているエネルギーは主に熱なのである。エネルギーの大半を輸入に頼っているわが国にとって、これは大変な損失である。したがって、各種変換過程の効率向上の努力もさることながら、ロスしている熱の回収・利用の重要性についても十分認識されなければならない。

熱の回収・利用技術にも様々なあるが、我々が注目しているのは熱電変換システムを応用する方式である。この方式では、固体の両端に温度差を与えると熱起電力が発生するという、いわゆるゼーベック効果の原理に基づいて電力を取り出す、すなわち熱エネルギーを電気に直接変換する。大規模発電には向いていないが、地理的に広い範囲にわたって分布する熱エネルギーを回収する目的には大変適した方式である。また、熱にも様々な温度レベルのものがあり（例えば産業排熱について表1参照²⁾）、これらを全て回収・利用するのは容易ではないが、熱電変換方式では用いる材料によって各種温度レベルへの対応が可能である。ただし、この方式が実用レベルに達するには、エネルギー変換効率の高い材料の開発がキーポイントとなる。

ひとつの熱電材料による熱電エネルギー変換（発電の場合）の最大効率 η は、高温端温度 T_h 、低温端温度 T_c として次式で与えられる³⁾。



* The amount of energy is expressed in terms of crude oil in billion liters (crude oil equivalent).

図-1 1989年度におけるわが国のエネルギーフロー¹⁾

* 名古屋大学工学部物質化学科教授
〒464-01 名古屋市千種区不老町

表1 産業排熱の温度レベル²⁾

Industries	Temperature of Waste Heat (°C)						
	200	400	600	800	1000	1200	1400
Steel	G	G		G		S	
				S			S
							G
Other Metals		G	G	G			G
Cement	G		G				
Glass		G					
Chem. & Petrochem.	G	G			G		
Paper				G			

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{M - 1}{M + T_c / T_h} \quad (1)$$

$$M = [1 + Z(T_h + T_c) / 2]^{1/2} \quad (2)$$

$$Z = \sigma \alpha^2 / \kappa \quad (3)$$

Zは性能指数 (Figure of Merit) と呼ばれる材料定数で、導電率 (σ), ゼーベック係数 (α), 熱伝導率 (κ) によって(3)式で表現される。Zが大きいかほど一定温度差での変換効率 η が大きくなるから、高導電率, 大熱起電力 (ゼーベック係数), 低熱伝導率という3つの条件を同時に満たす材料が要求されるのである。

上述したエネルギーロスの仮に10分の1を20%の効率で回収できれば、一次供給エネルギーの2%を節約できる。これは、1989年度で言えば原油換算で約1,000万klに相当する量である。原子力で4,400万kl相当の発電を行っているから、その23%にもなる。あるいは、水力発電量の約半分、新エネルギーの約2倍に相当すると見ることができる。これが大変な効果であることは、簡単にご理解いただけるであろう。材料的には、平均性能指数Zが $2 \times 10^{-3} K^{-1}$ であれば700Kの温度差で変換効率が約20%になるから、それほど無理な注文でもない。既開発材料で言えば約1桁の性能指数アップを目指すことになる。

すでに開発されている熱電変換材料としては、中・低温用のBi₂Te₃系, PbTe系, FeSi₂系, また高温用のSi-Ge系, SiC系等があるが、いずれも性能指数が今一つ低いため一部宇宙用電源や非常用発電機等に利用されている程度である。しかし、最近になって材料のナノ・マイクロ構造が熱電変換特性を左右することが次第に認識され始め、SiGe系, 多孔質 SiCセラミックス, 鉄シリサイド等で高次構造制御による性能指数

の向上が示され始めている。また、新規材料の探索研究も精力的に行われるようになってきており、今後の見通しが大変明るくなってきた。ここでは、新しいナノ・マイクロ構造の制御による性能指数アップの研究動向をご紹介したい。

2. ナノコンポジット化——SiGe系固溶体

1989年8月25日、宇宙探査機ボイジャー2号がカリフォルニア工科大学ジェット推進研究所 (JPL) に送ってきた海王星とその小惑星トリトンの鮮明な映像は、今でも記憶に新しい。ボイジャー2号がデータ収集・シグナル伝送のために搭載していた電力システムには、ラジオアイソトープを熱源とする熱電発電機が採用されており、熱電モジュールはSi-Ge系熱電素子で構成されたものであった。ボイジャー1, 2号による12年間の太陽系惑星探査は終了したのであるが、あれから3年経った1992年10月の第11回熱電変換国際会議 (テキサス大学アーリントン校) において、現在でもデータを送り続けて来ているとの紹介があった。今もって宇宙の暗闇の中で立派に発電機が作動しているのを見ると、何か生き物のような感動を覚える。

さて、このSi-Ge系熱電材料は、1960年代に米国のRCAの熱電グループによって精力的に研究開発されたものである。固溶体を形成することによって、Si,

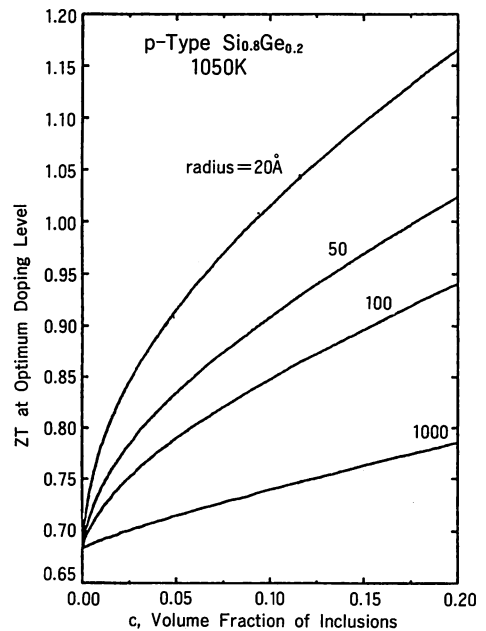
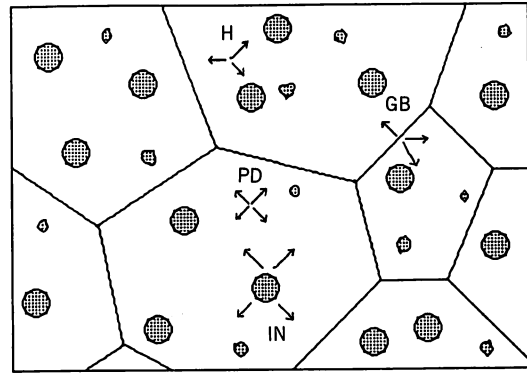
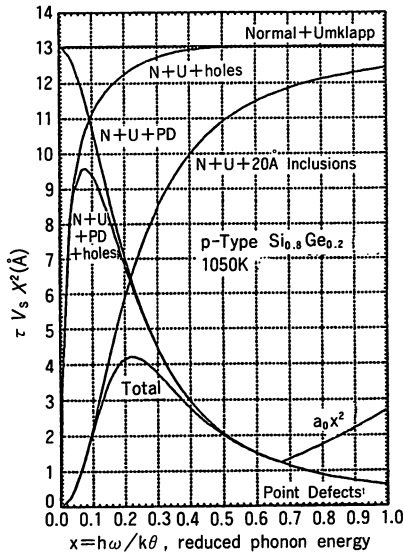


図2 ナノ分散粒子のサイズと体積分率による最適 ZT の変化³⁾



H:Hole, PD:Point defect, IN:Inclusion, GB:Grain boundary

図-3 各種構造因子がフォノンの平均自由行程に与える影響⁸⁾

Ge単体に比べて熱伝導率を大幅に低下させ、P (n型) またはB (p型) をドーピングして導電率、ゼーベック係数を制御する方法が取られた。基本的にはこうして最適化した素子がボイジャーに搭載されたのであるが、その後さらに変換効率 (性能指数) 向上のためにいくつかの工夫がなされた⁴⁾。

その第1はn-Si_{0.8}Ge_{0.2}へのGaPの添加 (2~8 mol%) を行う方法であった。GaとPという3価と5価の元素を4価の結晶に等量固溶すれば、電子濃度は余り変えないで導電率が維持できる一方、フォノンの散乱中心は増やすことになるので、熱伝導率は低下させることが可能というのが当初の考え方であった。実際、これにより無添加に比べて30~40%の熱伝導率低下が可能で、性能指数が20-30%アップすることが示された⁵⁾。ただし、材料の微細構造は報告者によって様ではなく、たとえばRosiらが調べた系では粗粒 (~10 μm) と微粒 (0.1~0.3 μm) がバイモーダルな分布をしており、また2, 3種類の折出相の存在も認められることから、彼らはGaPの固溶による散乱中心の増加というよりも、むしろ粒径の効果によって熱伝導率低下が生じたと解釈している⁶⁾。JPLの研究者たちは200 μm以上の大粒子からなる材料を用いて検討し、Gaの存在下ではPの固溶が促進されるためにキャリア濃度が30~40%増加して導電率が向上するという、若干異なる見解を示している⁷⁾。GaP添加の役割に対する解釈は問題のあるところではあるが、いずれにしても効率を上げることは確かである。

第2のステップは、絶縁体微粒子をマトリックスに

均一に分散させてナノコンポジット化する方法である。この場合、分散粒子が完全な絶縁体ならば、ゼーベック係数は変化しないと考えて良い。また、導電率は分散粒子の体積分率をcとして、(1 - 4c/3) 倍に減少すると見積られる。このような粒子分散の効果が大きく現れるのは、むしろ熱伝導率に対してである。Viningは、ボロンを最適量ドーピングしたp型Si_{0.8}Ge_{0.8}について、分散粒子の体積分率とZT (性能指数x温度) の関係を計算し、図-2に示す結果を得た⁸⁾。粒径が小さくなるにしたがって分散効果が大きく現れるようになり、ZTが大きく上昇することが理解される。20 Åの粒子であれば、5 vol%の分散でZTが約35%向上する。

Vandersandeらは、BN粉末を混合したp-Si_{0.8}Ge_{0.2}をホットプレス法で作製したところ、実際に直径50~200 ÅのBN粒子を約10¹⁸/cm³ (2 vol%程度)、平均粒径が約2 μmの粒子内部にナノ分散することに成功している⁹⁾。これにより、熱伝導率が分散前の状態に比べて約15%低下し、ゼーベック係数と導電率は実質的に変化がないので、性能指数が約15%向上した。15%はドラスティックな向上ではないかも知れないが、重要なのはナノコンポジット化によって性能指数向上が実際に可能であることを初めて示した点にある。

格子熱伝導率κ_lは次式で表現される。

$$\kappa_l = (1/3) C_v v l \tag{4}$$

ここで、C_vは比熱、vはフォノンの速度、lはフォノンの平均自由行程である。そして、lはさらに

$$l = \int_0^1 \tau V s x^2 dx \tag{5}$$

と表される。\$V_s\$は音速、\$x\$は規格化されたフォノンエネルギー (\$h\omega/k\theta\$) である。図-3に種々のフォノン散乱機構によって平均自由行程がどのように変化するかを示す⁹⁾。これを見ると分かる通り、短波長(高エネルギー)のフォノンは点欠陥によって大きく散乱され、半導体化ドーピング(この場合ボロン)によって長波長(低エネルギー)のフォノンが散乱される。中間波長のフォノン散乱が今まで難しかったために、熱伝導率の大幅な低下ができなかったのであるが、上記のような微粒子のナノ分散によってこれが可能になったと解釈されるのである。したがって、粒子分散の技術を更に洗練し、ナノ構造制御を進める方向は、今後一つの重要な行き方となるであろう。

3. 多孔質化——SiC

筆者らは、SiCの耐熱性、耐食性、軽量等の性質を生かし、高温で使用可能な熱電変換材料へ応用することを目指して研究を行ってきた。これまでに、多孔質化したSiCセラミックスが従来の化合物半導体に比べて性能指数は若干劣っているものの、高温特性は十分優れており、多孔質微細構造のより精密な制御によって変換効率の向上が可能なることを提案してきた¹⁰⁻¹³⁾。ここで、簡単にご紹介させて頂くことにしたい。

当初我々は多孔質SiCのゼーベック係数の絶対値が温度上昇にともなって増加することを見いだしたが、実はこの現象は温度勾配下で電子拡散に基づく熱起電力が発生するという単純な半導体理論では説明できない。一方、フォノンドラッグ効果と呼ばれるフォノンの寄与は、金属や半導体において低温で顕著に現れることが知られている。この効果はフォノンと電流キャリアとの相互作用によって生み出されるもので、ゼーベック係数を見かけ上増加させる効果である。そこで、このフォノンドラッグ効果が多孔質SiCで現れたものと解釈し、Parrottの理論¹⁴⁾に基づいて解析を行った。その結果、ゼーベック係数 \$\alpha\$ は電子拡散に基づく項 \$\alpha_0\$ とフォノンドラッグ効果に基づく項 \$\alpha_p\$ の和で表され、

$$|\alpha| = |\alpha_0| + |\alpha_p| \quad (6)$$

しかも、\$\alpha_p\$ はフォノンが界面(積層欠陥、粒界、表面等)によって散乱される機構が支配的であるとして求まる次式で表されるととき、実測のゼーベック係数の温度依存性が最も良くシミュレートできることが判明した¹²⁾。

$$|\alpha_p| = \frac{L^*s}{\mu T} \quad (7)$$

ここで、\$s\$は音速、\$\mu\$はキャリア(電子)の移動度、\$T\$は温度、\$L^*\$はフォノンの平均自由行程である。

(7)式によれば、\$L^*s\$を大きくすることがゼーベック係数の絶対値を大きくすることにつながり、ひいてはエネルギー変換効率を上げることに繋がる。一般に、中実状微粒子を原料にして作製した多孔質SiCセラミックスの粒子はサイズも異なり、粒内には多くの積層欠陥が存在するので、\$L^*\$を増加するためには平均粒径を大きくすること、また粒内欠陥を除去することが必要であると思われる。

実際、焼結温度、粉体成形圧、雰囲気を一一定にして、相対密度をほぼ等しく保ったまま(55~56%)、焼結時間の経過とともに平均粒径を増加させてやると(1.2~2.2 \$\mu\$m)、導電率はほとんど変化しないのに対し、ゼーベック係数は有意に増加することが分かる(図-4)。一方、焼結温度、焼結時間、雰囲気を一一定にし、粉体成形圧を変えて試料を作製すると、平均粒径(2.1~2.2 \$\mu\$m)も相対密度(53~56%)もほぼ等しい試料が得られる。この場合は、ゼーベック係数はほとんど変化しないが、導電率が成形圧の増加とともに

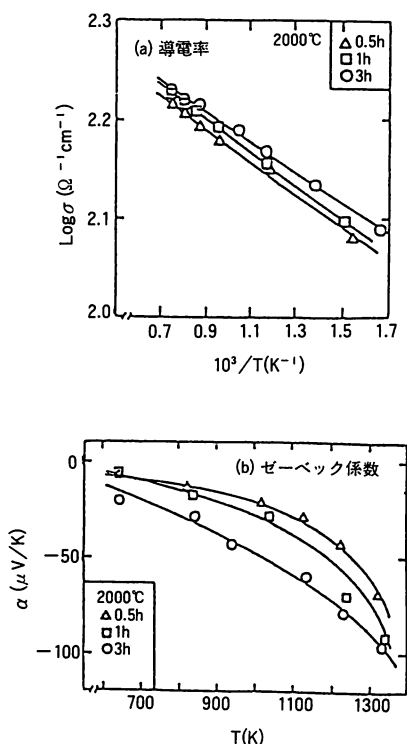


図-4 多孔質 \$\beta\$-SiCの焼結時間による熱電特性変化¹³⁾

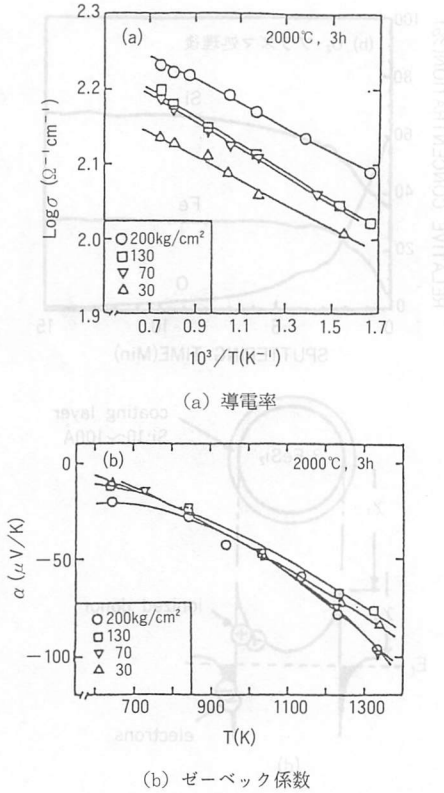


図5 多孔質β-SiCの成形圧による熱電特性変化¹³⁾

に増加することが分かる(図-5)。これは、粒子間の連結性が良好になったため、キャリアの移動が容易になったのが原因と考えられる。

このような実験的検討の結果、変換効率(性能指数)向上のための製造プロセス上の指針を以下のようにまとめることができる。

- (1) 密度を低く保ったまま(κの低下)粒成長を促進し、粒子間の連結性を上げる(σの増加)。
- (2) 粒成長により、積層欠陥密度を低下する(|α|の増加)。

一般には多孔質を保ったまま粒成長制御を行うのは大変難しいが、幸いSiCは難焼結性の典型的な物質であるから、通常のセラミックスプロセスで特別な工夫をすることなく気孔率40-50%の多孔体を容易に作製できる。しかし、さらにそのナノ・マイクロ構造を制御して性能指数を上げることは、それほど簡単な問題ではない。

上記のプロセス指針を突き詰めて考えると、我々の目指す究極の構造はドーピングが適切になされた積層欠陥の無い単結晶マトリックスに、多数の微小な気孔が分散したものと見える(図-6)。この構造は、Si-Ge

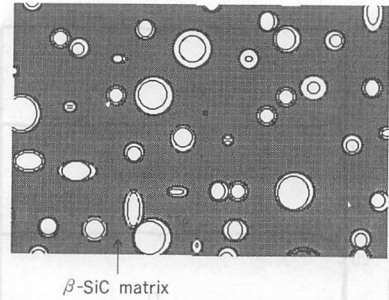


図-6 β-SiC単結晶マトリックスに微小気孔が分散した構造

系のナノコンポジットの構造と相通じるものがある。しかし、これが簡単に実現できない現状では、種々の構造制御法を駆使して理想構造に近づけて行く努力が大切である。その一つの試みとして、我々は気相反応法によって合成した中空状SiC微粒子(粒径0.05-0.1 μm)を用いた多孔体作製を行っている^{15,16)}。現在までのところ飛躍的な性能向上には至っていないが、今後の努力次第で可能性は十分あると考えている。また、Si-Ge系から類推すると、低熱伝導率・高電気絶縁性の超微粒子(粒径40~50 Å程度)のナノコンポジット化も有効な手段になるかも知れない。

4. 粒界制御——FeSi₂系

セラミックスの粒界は、粒子内部とは一般に異なる組成・構造を持っている。粒界を境にして原子配列の周期性が異なるため、粒界近傍の原子配列構造が乱される。また、格子欠陥や不純物が偏析しやすい場所にもなっている。したがって、粒界の電子構造も当然粒内とは異なり、この影響がセラミックス全体の電子物性等に顕著に現れることもしばしばである。粒界の特徴的な性質を利用して実用化された電子材料も、セラミックスの分野ではZnOバリスタ、PTCサーミスタ、BLコンデンサ等、枚挙に暇がない。

このように粒界の性質を積極的に利用して熱電変換効率を高める試みも、鉄シリサイド系材料において行われ始めた。山口大学松原教授のグループでは、FeSi₂粉末をO₂プラズマまたはSiH₄プラズマ中で処理することによって粒子表面を変性し、これを焼結したセラミックスを用いて熱電特性の検討を行っている^{17,18)}。鉄シリサイドは、通常Co, Mn, Cr等をドーピングしてn, p型の制御を行うが、松原らは先ずノンドーピングの試料についてプラズマ処理を行ったところ、O₂, SiH₄プラズマともに低温での導電率上昇と、広温度

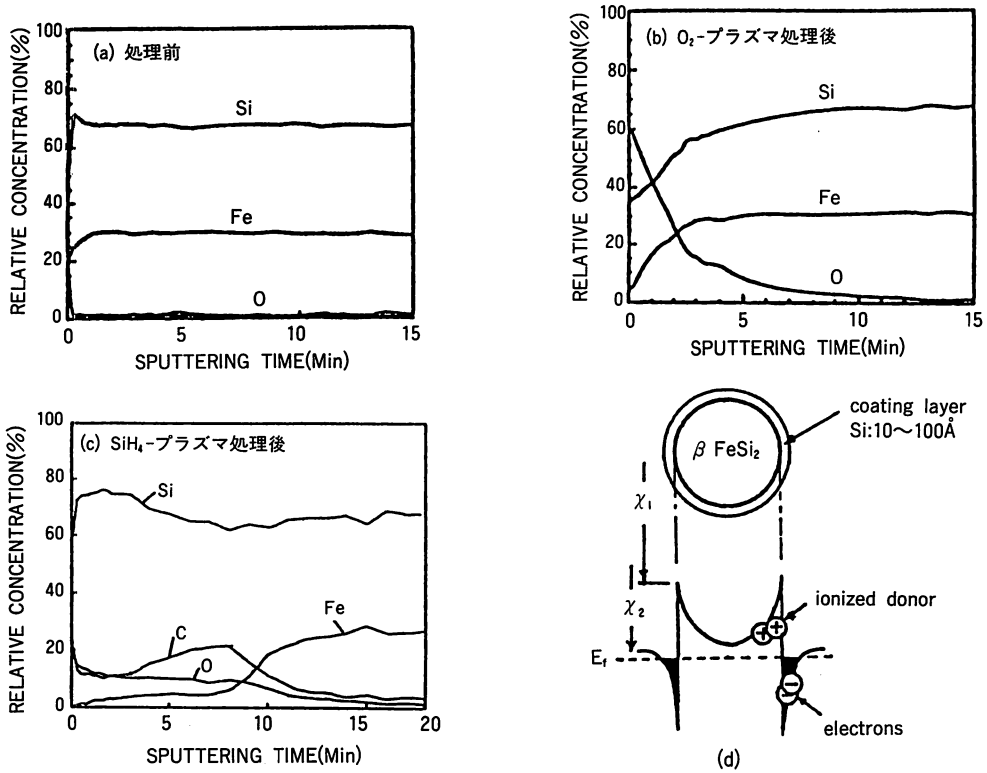


図-7 プラズマ処理前 (a) と処理後 (b), (c) のFeSi₂粒子表面近傍の元素分布 (AES分析より) と (c) の粒子の構造模式図 (d)^{17,18)}

範囲でのゼーベック係数の増加が実現できることを発見した。プラズマ処理した粉末粒子のオージェ分析によれば、図-7に示すように粒子表面が酸素過剰な層(O₂プラズマ)またはSi層(SiH₄プラズマ)になっていることから、焼結体においてもこれらが粒界を形成していると考えられる。焼結体のESR測定を行っ

てみると、未処理の試料に観測された粒界トラップに起因すると見られるスペクトルがプラズマ処理によって消滅することが見いだされ、これが低温での大幅な導電率上昇の原因と解釈された。

一方、Co, Crをドーパした試料ではプラズマ処理により若干のゼーベック係数増加がみられる程度で、導電率には顕著な影響はない。しかし、SiH₄プラズマ処理した試料から作製した素子を用いて発電実験を行ったところ、図-8に示すように、未処理試料に比べて1.5倍の出力向上が観測された。この理由は明かではないが、いずれにしてもプラズマ処理によって粒界の組成・構造を変化させることが、性能指数向上に有効であると思われる。今後、焼結体、取り分け粒界のキャラクタリゼーションをしっかりと行い、熱電特性との関係を明らかにされることが期待される。

時合らは、溶液沈澱法により鉄シリサイド粉末とCo, Mn, Cr等の水酸化物との複合粉末を調製し、これを焼結したところ、主として導電率の増加による性能指数の上昇を観測した¹⁹⁾。いずれの場合もCo, Mn, Cr等は粒界に偏析しており、粒界変性の効果が

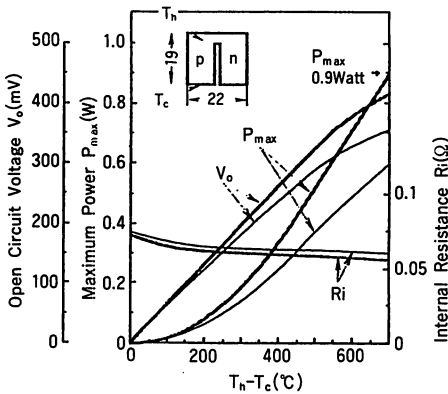


図-8 FeSi₂系セラミックス発電素子の動作特性¹⁹⁾；細線は非処理、太線はSiH₄プラズマ処理素子

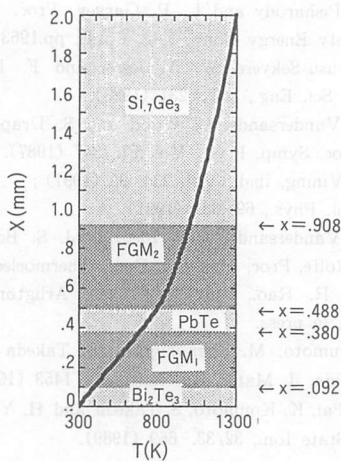
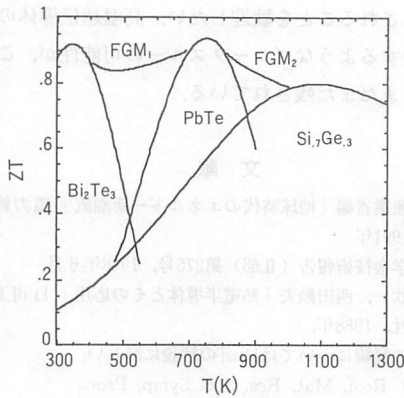


図-9 ZTの温度特性とFGM素子内の温度勾配²⁰⁾

現れたと解釈される。Coドーブのn型FeSi₂では、約400°Cにおいて0.52x10⁻³ K⁻¹という高い値を得ており、粉末複合化による粒界制御の手法が極めて有効であることが示されている。粒界の組成・構造の詳細と熱電メカニズムについては明かではないが、こうした

アイデアの今後の展開が大いに期待されるのである。

5. 傾斜機能化

熱電変換材料のZTの温度依存性を見ると、一般にある温度で極大を示すような変化をする。願わくば、極大値を与える温度範囲を広げてやり、変換効率を高めたものである。しかし、単独の材料でこれを実現することは不可能である。そこで登場してきたのが、この傾斜機能化の考え方である。例えば、図-9に示すように、Bi₂Te₃、PbTe、Si₇Ge₃の3種類の材料について言えば、それぞれのZTの極大値を与える温度がずれているのを傾斜組成体を作ることによって滑らかな変化にしてやるわけである。Whitlowらは²⁰⁾、p型およびn型材料からなる1対の基本熱電モジュールを想定し、(1) Si₇Ge₃単独素子、(2) 3種類の材料を単純に接合した素子(Non-FGM)、(3) 3種類の材料を傾斜組成体でつないだ素子(FGM)の3つの場合について、T_hを1,300K、T_cを300Kとして1,000Kの温度差をつけたときの最大変換効率を計算した。その結果は表2 Aに示すとおりで、高温材料であるSi₇Ge₃単独素子の11.8%に比べて、3種類を単純接合した場合は14.1%、さらに傾斜組成化した場合は15.2%と、変換効率が大幅に上昇することが分かる。この効率アップは、表2 B、Cに示す温度範囲を2つに分けて変換効率を計算した結果から、主として低温部における傾斜組成化に起因すると考えられる。

西田は²¹⁾、キャリア濃度の異なる5種類のPbTe系材料を図-10に示すように530K、640K、750K、815Kの最適温度で分割接合することにより、やはり単独材料による素子に比べて変換効率を著しく高めることが

表2 各種熱電素子の最大変換効率²⁰⁾

	Temperature		Material System	Power (W)	Rload (Ω)	ηmax
	T _c	T _h				
A	300	1300	Si ₇ Ge ₃	.736	.129	.118
			Non-FGM	.548	.160	.141
			FGM	.574	.195	.152
B	300	800	Si ₇ Ge ₃	.187	.089	.059
			Bi ₂ Te ₃	.057	.095	.064
			Non-FGM	.108	.201	.109
			FGM	.128	.182	.126
C	800	1300	Si ₇ Ge ₃	.182	.178	.062
			Non-FGM	.166	.203	.063
			FGM	.166	.210	.065

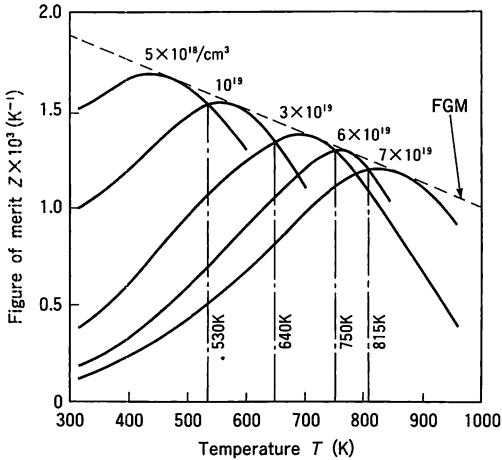


図-10 キャリア濃度の異なるPbTeの性能指数²¹⁾

可能であるとしている。さらに、図中の破線で示すように傾斜組成化すれば、より効率を上げることができる。そして、PbTe系材料の使用最高温度は950K程度であるから、より高温で使用可能なSi-Ge系、 Gd_2Se_3 系等を傾斜組成化して接合すれば使用温度範囲が広がり、300Kと1,400Kの温度差で変換効率が27%以上にもなるという。

以上、2つの例はいずれも接触抵抗や熱のリークによる変換効率の低下を考慮にいれてはいないが、傾斜組成化によって単独材料あるいは単純接合による素子の変換効率を大幅に上回る可能性を示しており、大変興味深い。今後、実際にこのような熱電モジュールを構築し、傾斜組成化の有用性が実証されることを期待したい。

6. おわりに

熱電変換材料は古くて新しい材料である。何十年前前から材料研究開発がなされて来たにもかかわらず、画期的な技術革新もないまま推移しているが、周辺科学技術の急速な進歩にともなって、この分野にも新しい展開と発展の兆候が見え始め、そのうねりが次第に高まってきたように感じられる。

本年11月には第12回熱電変換国際会議が日本（横浜）で初めて開催される予定になっており、これを契機に多くの研究者、技術者がこの分野に興味を持ち、積極

的に参入されることを歓迎したい。高温超伝導体の発見に匹敵するようなブレイクスルーの可能性が、この分野にはまだまだ残されている。

文献

- 1) 通商産業省編「地球時代のエネルギー新潮流」電力新報社、1991年。
- 2) 電気学会技術報告（Ⅱ部）第275号、1988年6月。
- 3) 上村欣一、西田勲夫「熱電半導体とその応用」日刊工業新聞社、1988年。
- 4) 開発の経緯についてはRosiの解説に詳しい。
F. D. Rosi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 234, pp. 3-26 (1991).
- 5) P. K. Pisharody and L. P. Garvey, Proc. 13th Intersociety Energy Conv. Eng. Conf., pp.1963 (1978).
- 6) K. Owusu-Sekyere, W. A. Jesser and F. D. Rosi, Mater. Sci. Eng., B3, 231 (1989).
- 7) J. W. Vandersande, C. Wood and S. Draper, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 97, 347 (1987).
- 8) C. B. Vining, *ibid.*, Vol. 234, 95 (1991);
J. Appl. Phys., 69, 331 (1991).
- 9) J. W. Vandersande, J. P. Fleurial, J. S. Beaty and J. L. Rolfe, Proc. 11th Int. Conf. Thermoelec., edited by K. R. Rao, Univ. of Texas, Arlington, Texas (1992), in press.
- 10) K. Koumoto, M. Shimohigoshi, S. Takeda and H. Yanagida, J. Mater. Sci. Lett., 6, 1453 (1987).
- 11) C. H. Pai, K. Koumoto, S. Takeda and H. Yanagida, Solid State Ion., 32/33, 669 (1989).
- 12) K. Koumoto, M. Shimohigoshi, S. Takeda and H. Yanagida, Ceram. Trans., 2, 501 (1989).
- 13) K. Koumoto, C. H. Pai, S. Takeda and H. Yanagida Proc. 8th Int. Conf. Thermoelect. Energy Conv., edited by H. and S. Scherrer, Inst. Nat. Polytech. de Lorraine, Nancy, France, pp. 107 (1989).
- 14) J. E. Parrott, Proc. Phys. Soc., B70, 590 (1957).
- 15) C. H. Pai, Y. Sasaki, K. Koumoto and H. Yanagida J. Am. Ceram. Soc., 74, 2922 (1991).
- 16) K. Koumoto and C. H. Pai, Proc. 11th Int. Conf. Thermoelec., edited by K. R. Rao, Univ. of Texas, Arlington, Texas (1992), in press.
- 17) 松原覚衛ら、「エネルギーの変換技術」文部省科学研究費重点領域研究報告書, pp. 291 (1992).
- 18) 松原覚衛ら, *ibid.*, pp. 341 (1993).
- 19) 時合健生, 上杉 隆, 平山昭夫, 伊藤和臣, 日本セラミックス協会1992年会講演予稿集, pp. 161-163 (1992).
- 20) L. W. Whitlow, T. Hirano and M. Miyajima, Proc. 11th Int. Conf. Thermoelec., edited by K. R. Rao, Univ. of Texas, Arlington, Texas (1992), in press.
- 21) 西田勲夫, 傾斜機能材料セミナー, 仙台, 1993年1月。