

熱電材料の新展開

Advanced Thermoelectric Materials

太田 敏 隆*

Toshitaka Ohta

1. はじめに

熱電発電材料の高効率化はこの技術の実用化が始まったところからの課題であり、近年長い低迷期を脱して比較的組織だった研究開発が行われるようになってきた。このような状況が生まれた原因のひとつはエネルギー・環境問題への関心の高まりである。熱電発電技術は特に未利用熱エネルギーの有効利用技術として応用することが強く望まれており、また、逆変換である熱電冷却技術は文字通りのフロンフリー冷却・冷凍技術として、電子デバイスの冷却やIC製造プロセスにおける温度調整システムばかりでなく冷蔵庫や空調機への応用が期待されている。

新材料の研究が活性化してきたもうひとつの原因は、材料研究の大きな足枷として存在していた「無次元熱電性能指数 $ZT=1$ の縛り」から、熱電材料研究者の多くが解放されたことにあると思われる。

本稿では、ヨッフエの理論を概観して古典的な材料研究の指針を紹介した後、実用化されている材料の特性を明らかにする。また、前述の「 $ZT=1$ の縛り」からの解放について概説するとともに、最近の高効率材料研究のアプローチを新材料探索研究と変調構造材料研究の二つに大別し、それぞれのアプローチで採用されている研究手法と最近の研究開発動向について述べる。

2. 材料研究の指針

2.1 性能指数と変換効率¹⁾

熱電材料の変換効率は材料の物性値で決まる熱電性能指数 Z の関数である。高効率材料は熱を通しにくく、電気を良く通し、単位温度差で発生する熱起電力が大きいという特徴を持っている。これを材料の物性値を

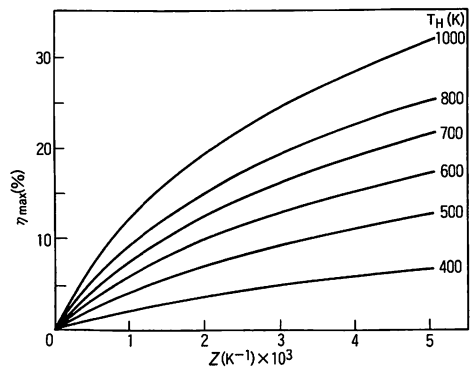
使って表すと、熱伝導率 κ が小さく、ゼーベック係数 S が大きく、電機抵抗率 ρ が小さい材料が高効率の熱電材料である。評価因子である性能指数 Z (K^{-1})と絶対温度を乗じて無次元化した無次元性能指数 ZT は次式で表される。

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa}, \quad ZT = \frac{S^2 T}{\rho\kappa} \quad (1)$$

また、熱電半導体の最大変換効率 η_{\max} は

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c (\overline{ZT} + 1)^{1/2} - 1}{T_h (\overline{ZT} + 1)^{1/2} + T_c / T_h} \quad (2)$$

ただし、 T_h 、 T_c はそれぞれ熱電半導体の高温側と低温側の温度、 $(T_h - T_c) / T_h$ はカルノー効率、 $\overline{ZT} = \{(\int ZdT) / (T_h - T_c)\} \times (T_h + T_c) / 2$ である。 η_{\max} の性能指数依存性を図-1に示す²⁾。



T_H : 高温側温度, 低温側は300K

図-1 最大効率 η_{\max} の性能指数 Z 依存性

2.2 ヨッフエによる材料研究の指針

半導体に不純物を添加することにより、キャリア濃度を制御できる。キャリア濃度が増加すると、半導体の導電率は絶縁物に近い値から金属に近い値まで濃度に比例して増加し、ゼーベック係数は対数的に減少する。したがって、パワーファクター（電気的性能指数） S^2/ρ は最大値を持つ。この様子を図-2に示した³⁾。

*通商産業省工業技術院 電子技術総合研究所
エネルギー部環境エネルギー研究室主任研究官
〒305 茨城県つくば市梅園1-1-4

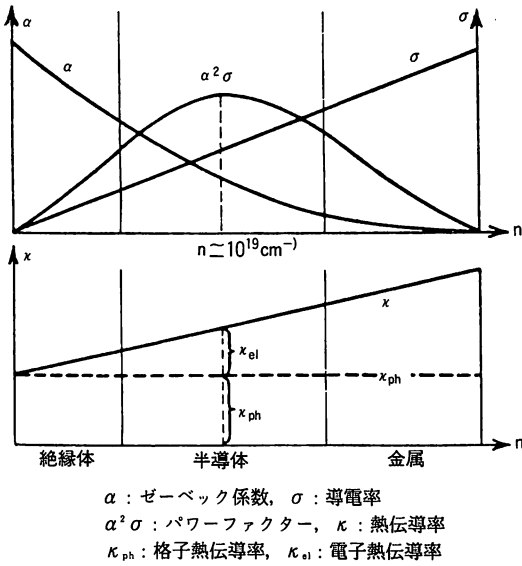


図-2 キャリア濃度 n (cm^{-3}) と熱電特性との関係

キャリアによる熱伝導率は導電率に比例して増加するので、性能指数の値はパワーファクターよりもキャリア濃度が小さい領域で最大になる。性能指数とパワーファクターが最大になるときのキャリア濃度はいずれも 10^{25}m^{-3} 程度であり、半導体のキャリア濃度の範囲内で性能指数の最大値が得られる。ヨッフエらはこの事実を理論的に計算し、ゼーベック係数の最適値 S_{opt} と性能指数の最大値 Z_{max} が次式で表されることを見出した³⁾。

$$S_{opt} = \pm 172 (1 + \kappa_{el} / \kappa_{ph}) \quad (3)$$

$$Z_{max} T = 2 \frac{\kappa_{el}}{\kappa_{ph}} (1 + \kappa_{el} / \kappa_{ph}) \quad (4)$$

熱電材料の $\kappa_{el} / \kappa_{ph}$ は $1/4$ から $1/3$ 程度なので、ゼーベック係数の最適値は $\pm 215 \sim 230 \mu\text{V/K}$ 程度になり、無次元性能指数の最大値は $0.63 \sim 0.89$ となる。このときキャリア濃度の最適値は $1.5 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ である。

ヨッフエらによると、 $Z_{max} T$ は次に示す物質定数 β が大きいときに大きくなる。

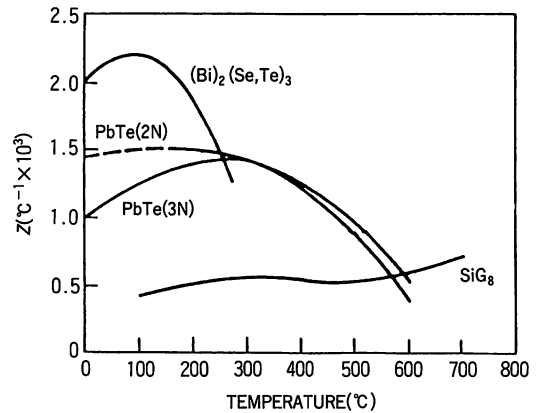
$$\beta \propto (m^*)^{3/2} \frac{\mu}{\kappa_{ph}} \quad (5)$$

したがって、式(5)は有望な熱電材料の候補を定めるためには有効質量 m^* と移動度 μ が大きく、格子熱伝導率 κ_{ph} が小さい材料を選ぶべきであるという指針になり、材料系が定まったときにはキャリア濃度が $1.5 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ 程度になるようにドーピングすることが指針として機能する。次項で述べる現状材料の原型はこれらの指針に基づいて開発された。しかし、ヨッフエらの式は古

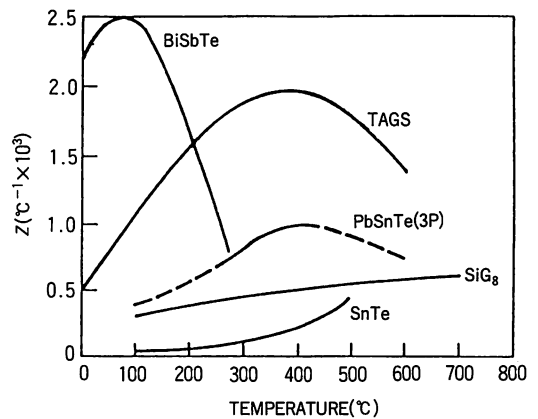
典近似が成立する場合だけに有効であり、また、数値化のために現実の熱電材料の物性値を使用している。これらの仮定を取り除くと、式はより一般的な表記を取らざるを得なくなり、指針としての価値を失うとともに、半定量的な予測も不可能になる。ヨッフエらが行った半定量的な議論はこれらの仮定に基づくものであることに注意する必要がある。

3. 材料技術の現状

図-3に熱電材料の性能指数の温度変化を示した。代表的な材料は、室温付近から500Kで使用されるビスマス・テルル系材料、室温から800Kで使用される鉛・テルル系材料、および、室温から1000Kで使用可能なシリコン・ゲルマニウム系材料である。ビスマス・テルル系材料は電子部品の冷却やIC製造工程での恒温恒湿度の維持に使用される熱電冷却材料として使われている。また、発電用としては、上記使用温度域の



(a) p型熱電半導体の性能指数



(b) n型熱電半導体の性能指数

図-3 性能指数Zの温度変化

未利用熱エネルギーの有効利用技術が検討されている。鉛・テルル系材料は遠隔地で使用する発電装置用や宇宙探査機の発電装置用に使われてきた。シリコン・ゲルマニウム系材料は宇宙探査機の電源が主な用途であった。中高温用の材料はともに小規模分散型未利用熱エネルギーの活用技術として検討されている。

3.1 ビスマス・テルル系

ビスマス・テルル系材料はVb-VIbのカルコゲン化合物であり、Goldsmid が高性能材料であることを見だして以来、低温用の材料として広く使われている。格子定数が類似した Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Se_3 の固溶体を作ることによって原子半径の違いによるわずかな歪みを生じさせ、電気的特性を損なわずに短波長のフォノンを散乱することによって格子熱伝導率を低下して、高性能材料を実現している。

しかし、これらの化合物にはc軸方向に沿って結合の切れやすいファンデルワールス結合があるため、劈開性があり機械強度が弱い。この傾向は原料を溶解育成して製造する溶製材料に顕著に現れるため、信頼性の向上、加工やモジュール作製時の歩留まりの向上のために、焼結法が用いられる場合が増えてきた。焼結法の欠点はいったん溶解育成して製造した材料を粉碎してさらに熱処理するために材料の製造コストが高くなることである。そこで、溶解育成工程を必要としない元素粉碎混合固相反応法(PIES法)など、製造技術の研究も行われている。

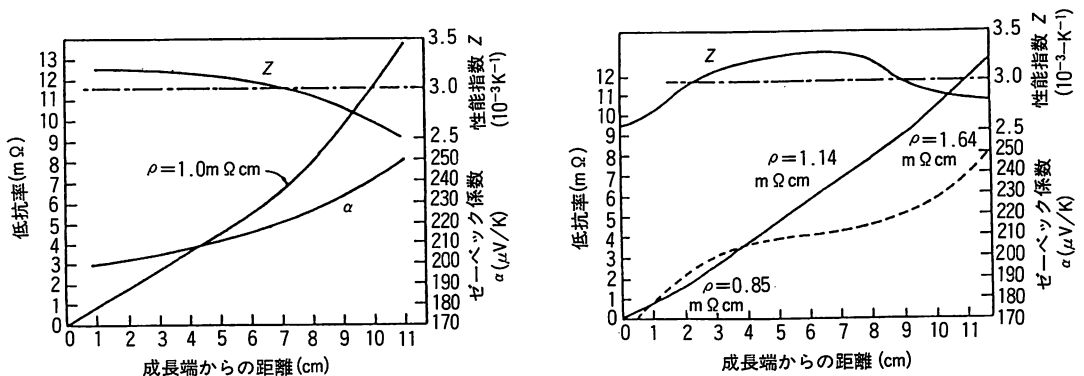
実用材料では作製した材料のうちに、熱電材料として使用できる部分の割合が大きいことが重要である。図-4に溶製材料の熱電特性の分布を示した¹⁾。横軸はインゴットの成長開始端から測った距離であり、縦軸にはゼーベック係数、導電率と性能指数を示している。

このインゴットは縦型ブリッジマン炉を用いて作製した重さ100g、直径1cm、長さ12cmのものであり、n型は $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ にヨウ化アンチモンをドーパントとして加えたもので、p型は $(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{70}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{30}$ にテルルを添加したものである。いずれもインゴットの50~60%が $Z = 3 \times 10^{-3} \text{K}^{-1}$ 以上の値を持っている。この例では成長速度が6mm/時間なので100gのインゴットを作製するために20時間かかるが、性能指数の値は量産材料より20%程度大きい。したがって、これらの研究室レベルの性能を持つ材料を量産する技術の開発が重要な課題となる。

3.2 鉛・テルル系

ビスマス・テルル系材料より高い温度で使用できる材料として鉛・テルル系材料がある。この材料系は米国の宇宙用熱電発電器において初期の中心材料であったが、熱源が高温のラジオアイソトープであること、熱交換器を含めた比出力(重量当たりの電気出力)の向上という宇宙用電源特有の評価基準、および、真空中での性能劣化のために、高温材料であるシリコン・ゲルマニウム系に主役の座を奪われた。しかし、地上では発電用として使われ続けており、850K程度以下の温度域ではシリコン・ゲルマニウム系よりも優れた変換効率をもっている。したがって、様々な温度域の熱源を利用する地上用システムでは重要な材料である。

鉛・テルル系は鉛とテルルの比を制御することによって、導電率を大きく変化させ、導電型をn型からp型に変えることができる。化学量論比に対して、鉛が過剰な場合はn型に、テルルが過剰な場合はp型になる。しかし、過剰な鉛やテルルの添加によって到達できるキャリア濃度は最大でも 10^{25}m^{-3} 程度であり、熱電材料としては不十分なので、IV族ハロゲン化合物(PbI_2 ,



(a) 室温でのn-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_5(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_5$ の性能

(b) 室温でのp-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{70}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{30}$ の性能

図-4 溶製材料の熱電特性の分布

PbBr₂ など) やIV族テルル化物 (Ge₂Te₃ など) がn型不純物として、またNa₂TeやK₂Teがp型不純物として使われる。

鉛・テルルの実用材料は機械強度の点から冷間プレス後に水素中で焼結して作製する。また、固溶体形成によって熱伝導率を下げ、性能指数を向上する試みが行われた。p型材料としてはNa₂SドープPbTe-PbSe固溶体、n型材料としてはPbI₂ドープPbTe-GeTe固溶体が開発され、いずれも800Kにおける性能指数が $1.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ と優れた性能を持っている。

しかし、鉛・テルル系材料はテルルの蒸発による経時変化が生じるので、500°C付近では長期間使用することが難しい。この現象は特に真空中で顕著に現れるので、宇宙用電源としては欠点になる。テルルが失われた場合には熱電材料と電極との接合部が高抵抗になり、また、機械強度が損なわれるので、熱電材料を不活性雰囲気中に封じ込めて使用する必要がある。不活性雰囲気中で使用した宇宙用材料はいずれも無保守で使命を全うしており、太陽系外を飛行中のパイオニア10号と11号の鉛・テルル系熱電発電器は20年以上にわたって稼働し続けている。

3.3 シリコン・ゲルマニウム系

シリコンとゲルマニウムはともに高融点で禁制帯幅の大きい半導体なので、高温用熱電材料の候補になりうる。しかし、格子熱伝導率が大きすぎるので性能指数は小さく、熱電材料としては使われていない。

図-5に300Kにおけるシリコン・ゲルマニウム合金の熱抵抗率 ($1/\kappa$: 熱伝導率の逆数) の組成依存性を示した²⁾。 $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ のキャリア濃度を持つ無添加材料とホウ素、砒素とイオウによって $1.5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$

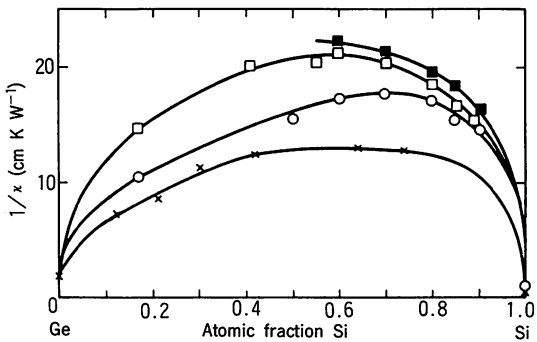
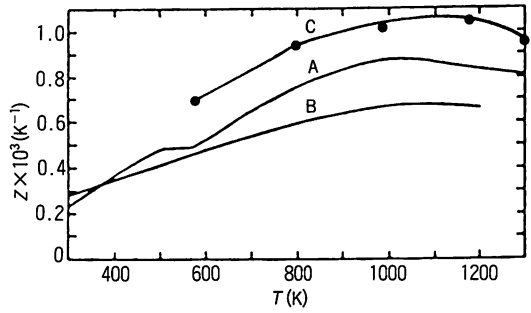


図-5 300Kにおけるシリコン・ゲルマニウム合金の熱抵抗率 ($1/\kappa$)

× 無添加 □ $1.5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ n型 砒素ドープ
 ○ $1.5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ p型 ■ $1.5 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ n型 リンドープ



(A) n型 Si_{0.7}Ge_{0.3} (B) p型 Si_{0.7}Ge_{0.3}
 (C) n型 Si_{0.8}Ge_{0.2} (1 at% GaP添加)

図-6 シリコン・ゲルマニウム熱電材料の性能指数 Z

にドーピングした材料について示している。図から、適当な組成を持つ合金の熱抵抗率はシリコンやゲルマニウムの5倍以上であり、無添加の材料より、不純物をドーピングした材料の方が熱抵抗率の増加が著しいことが分かる。

シリコン・ゲルマニウム合金については多くの実験研究が行われ、ドーピング材料の熱抵抗率が大きい原因はイオン化した不純物原子の効果ではなく、ドーピングによって発生した荷電キャリアによるフォノン散乱の効果であることが分かっている。また、p型キャリアである正孔よりn型キャリアである電子はより効果的にフォノンを散乱し、リンを添加した合金では砒素を添加した合金よりもフォノンを散乱する効果が大きい。

シリコン・ゲルマニウム系材料ではガリウム・リン化合物 (GaP) を添加することによって性能指数を向上できることが知られている。この手法による性能指数の向上もパワーファクターの低下をとまわずに熱伝導率を30%程度小さくできる事によって生じると考えられていた。しかし、最近のGaP添加Si_{0.8}Ge_{0.2}材料における性能指数向上の一連の研究では、性能改善の主な原因はパワーファクターの向上によるものであり熱伝導率の低下によるものではないことが示された³⁾。パワーファクターの向上は、有効な不純物原子の固溶限界を改善して最適なキャリア濃度を達成できたために実現したと理解されている。

宇宙用で使用された材料はホットプレス法で製造され、基礎的な研究はゾーンレベリング法や液相エピタキシー法で行われた。GaPを添加したSi_{0.8}Ge_{0.2}は1300Kまで真空中で使用でき、図-6のように大きな性能指数を持っている²⁾。材料の変換効率が高温側1300K、低温側600K、温度差700Kの場合に10%程度であり、

単独の材料では最も高い変換効率を持っている。

機械特性の面でも、シリコン・ゲルマニウム系材料の線形膨張係数は $5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ であり、ビスマス・テルル系の値 ($18 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) よりかなり小さい。また、抗張力は $3000 \sim 5000 \text{ lb in}^{-2}$ であり、鉛テルル系やビスマス・テルル系の値 ($< 2000 \text{ lb in}^{-2}$) の2倍の強度を持っている。

以上のようにシリコン・ゲルマニウム系熱電材料は高温での性能と信頼性を兼ね備えており、宇宙用材料として使用されている。木星、土星や海王星を観測し、太陽系外を飛行中のボイジャー1号、2号の発電器はシリコン・ゲルマニウム系を使用し、20年以上の稼働実績を持っている。また、今世紀最後の深宇宙探査機であるカッシーニに使用される他、現在使命を遂行中の探査機に多数使われている。

4. 高効率材料の可能性

4.1 高性能材料研究の活性化

実用的な熱電変換材料の研究はヨッフエの熱電材料における指導原理が発表された1950年代の後半に始まった。この指導原理は半導体バンド理論に基いたものであり、主として熱電変換効率を決定する性能指数を最大にする最適キャリア濃度が存在し、室温においては 10^{25} m^{-3} 程度の値 (半導体に相当する値) であるという主張である。ヨッフエの指導原理は1960年代の初頭まで順調に機能し、現在実用に供されているシリコン・ゲルマニウム (Si-Ge) 系、鉛・テルル系及びビスマス・テルル系材料の原型が開発された。60年代には熱電発電機の効率目標は30%では控えめと考えられ、冷蔵庫や空調もすべて熱電方式に置き換えられる日が近いとさえ考えられていた。しかし、無次元性能指数 ZT の上限ははるかかなたと考えられていたにも関わらず、 $ZT=1$ の壁を大きく打ち破る材料は30年近くにわたって現われなかった。そして1980年代の後半には ZT の上限はおおむね1であるということを実験的に示そうとする試みさえ行われる状態であった²⁾。

この流れを変えたのがジェット推進研究所のバイニング (Vining) である³⁾。バイニングの主張は以下の通りである。(a) $ZT=1$ が上限であることを示した理論的考察は現在までに測定された熱電特性のみを説明できる特殊な考察に終止しており、 $ZT=1$ が上限であるといいきれないこと。(b) 実用材料である Si-Ge 系材料の熱電特性を予測可能な理論に基づくと、同材料系の ZT は最適キャリア濃度においても1を大

きく越えないこと。(c) 同じく、Si-Ge系材料の熱電特性を予測できる理論において、微視的パラメータを実在の元素の範囲内で変化させた場合に仮想材料の ZT は1を大きく上回る。言い換えれば、Si-Ge系と同じ伝導特性をもつ材料系でも $ZT=1$ を上回ることが物理的にはありうること。

この主張は同時にヨッフエの時代に考えられた変換効率30%等の主張をくつがえす理論は存在しないことも意味する。この主張に基づく研究は1990年に細々と始められ、1992年からはジェット推進研究所において、1993年からは各所において比較的組織だてで行われはじめた。効率の大幅な向上を目標とするアプローチは主として2つある。ひとつは有望な微視的パラメータを持ち熱電特性を評価されたことのない材料系を研究する新材料の探索であり、もう一つは量子井戸構造などの特異な構造によって発現する量子力学的効果などを利用する変調構造材料研究のアプローチである。以下に双方のアプローチの代表例を紹介する。

4.2 新材料の探索

スクッテルダイト構造の化合物、特にイリジウムアンチモン化物 (IrSb_3) はレンセラール (Resselaer) のスラック (Slack) とジェット推進研究所 (JPL) のCaillatによって有望な材料であることが独立に予測され、実験研究が進められている⁷⁾。また、スラックは全ての二元化合物を検討し、28種類の有望な半導体を見いだしていた⁸⁾。三元およびさらに複雑な化合物はウクライナ原子力研究所のマルチュク (Marchuk) によるマンガン・アルミ・ケイ化物 ($\text{Mn}_4\text{Al}_3\text{Si}_5$) やモスクワ工科大学のダシェフスキー (Dashevsky) らによるハフニウム・ニッケル・錫 (HfNiSn) などが研究されている。スラックらによって提案された重フェルミオンとその関連物質もコーネル大学などで、総合的な検討が行われている。

日本では山口大学、東北大学や電総研などにおいて、それぞれスクッテルダイト構造材料⁹⁾、ボロンリッチホウ化物-シリコン炭化物 (SiC) 系¹⁰⁾ や遷移金属ケイ化物¹¹⁾ などの新材料研究が活発に行われている。次に紹介するマグネシウム・シリコン・ゲルマニウム ($\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$) 材料は最近日本で行われた新材料の成果である。

アンチモンを添加したn型 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 材料と銀を添加したp型 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Ge}_{0.4}$ 材料においてそれぞれ $1.61 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (663K) と $2.67 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ (629K) の最大性能指数が得られた (図-7)¹²⁾。熱電特性のうち熱伝

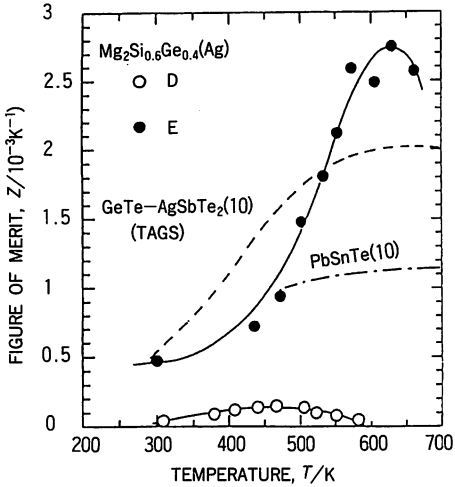


図-7 p型Mg₂Si_{0.6}Ge_{0.4}熱電材料の性能指数

導率の値は計算値を使用しているが、p型材料の無次元性能指数 ZT は1.68であり、イリジウムアンチモン化合物と同じく有力な新材料の候補である。実用化のためには材料の酸化とマグネシウムの蒸発を抑制するための研究が必要であるとされている。

4.3 変調構造材料の開発

傾斜構造熱電材料については、西田氏によって詳しく解説されるので、ここでは微小散乱中心の導入と超格子材料による高性能化の試みについて述べる。

(1) 微小散乱中心の導入

微小散乱中心の導入効果の研究はシリコン・ゲルマニウム系材料¹³⁾とビスマス・テルル系材料¹⁴⁾において

行われているが、後者では実験的に効果が示された例はなく、理論的な検討が発表されただけである。基本的なアイデアは共通なので、ここではシリコン・ゲルマニウム系材料の研究について紹介する。

シリコン・ゲルマニウム系材料に関する理論研究と実験研究はJPLで行われている。理論モデルによると40~100Åの不活性超微粒子を添加した場合、微粒子がフォノンの散乱中心として機能し、性能指数は20から40%向上することが予測された。散乱中心の添加濃度を増やすとそれとともなって熱伝導率は低下するが、 10^{22} m^{-3} を越えて添加すると電気的特性に悪影響を及ぼすことが同じモデルにより示された。

このモデルで仮定したサイズの微小散乱中心の添加はspark erosion法によって得た超微粒子をホットプレスして行われた。窒化ホウ素や炭化ホウ素を6 Vol%添加した場合にp型Si₈₀Ge₂₀の熱伝導率が最大で50%低下したことが報告されている(図-8)。現在までの実験結果によると、熱伝導率の低下と同時に電気抵抗率の増加が生じ、性能指数の向上は10%にとどまっている。この原因はモデルで仮定した理想的な構造が得られていないためと考えられており、作製手法の改良により解決する可能性が残されている。本項や次項の超格子構造材料などで得られる量子力学的効果をバルク材料の量産が可能なプロセッシング技術で実現することが課題である。

(2) 超格子構造材料

材料作製技術の進展により、今までにない構造の作製が可能になってきた。特に薄膜技術においては望ましい特性を得るために設計した原子レベルの構造を実

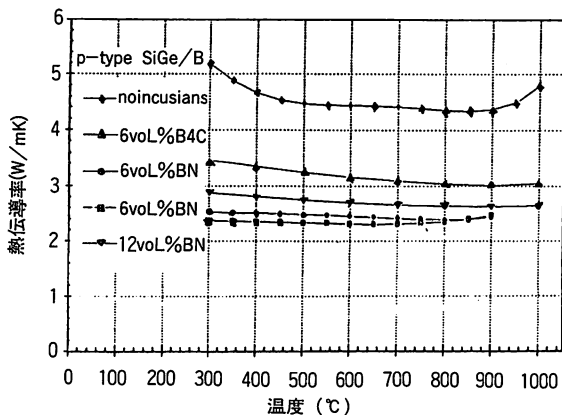
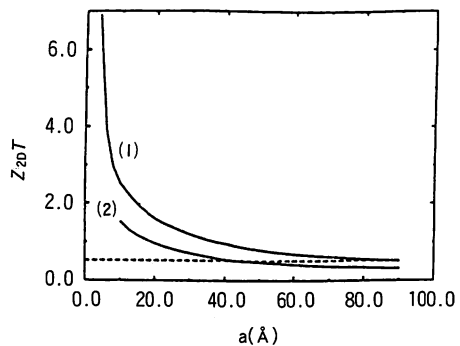


図-8 ホウ化物系微小散乱中心の導入によるシリコン・ゲルマニウム系材料の熱伝導率の改善効果



実線(1) a0-c0面の層、(2)はa0-b0面の層で二次元構造を作った場合。破線はバルク材料(均質材料)の値。

図-9 二次元構造Bi-Te系熱電材料の無次元性能指数と各層の厚さaとの関係。

現する技術が可能になりつつある。また、電子計算機と物性理論の進展により、希望する特性を発現するための材料設計や特定の構造を持つ特性の理論的解析が一部で可能になってきた。このような状況を受けて、巨視的な傾斜構造ばかりでなく、量子井戸構造や一次元構造等の微視的なヘテロ構造を利用した熱電変換材料の研究を行う素地が整いつつある。

薄膜ヘテロ構造を使って性能指数を向上するという提案は、現在のところ、理論解析に留まっているが、無次元性能指数を10以上に見積るなどバルク材料の特性を大きく上回る可能性が示されている。ちなみに、 $ZT=10$ という値は30%以上の変換効率に相当する。

図-9は二次元構造 Bi_2Te_3 熱電材料の無次元性能指数と各層の厚さとの関係である¹⁵⁾。実線(1)と(2)は層の方向を示している。層の方向を適当に選ぶと、性能指数は破線で示したバルク材料の値の13倍になることが示されている。続報によると、1次元電子ガスを利用すると性能指数が更に向上し、バルクの値の26倍になることが示された¹⁶⁾。他にもビスマス・テルル・アンチモン・テルル超格子ヘテロ構造において、界面における格子の摂動によるフォノンの散乱効果によって熱伝導率を大幅に低減させ7以上の無次元性能指数が得られるという理論予測も行われている¹⁷⁾。実験による検証が待たれる提案である。

6. おわりに

熱電発電技術はシステム効率10%以下で出力数kW級の発電装置が特殊用途で稼動しているにすぎず、エネルギー技術としてはまだ未熟な段階にとどまっている。しかし、固体素子による直接発電技術であるために、本質的に長寿命高信頼性のシステムが期待でき、エネルギーの最終形態である熱エネルギーを電気エネルギーとして経済的に回収する可能性を持っている。また、近年、変換効率の大きい材料を実現する可能性があることが再認識され、組織的な研究開発が行われ始めた。地球環境・エネルギー問題の解決に貢献できる技術として、長期にわたる精力的な研究開発が必要である。

参考文献

1) 上村欣一、西田勲夫；熱電半導体とその応用(1988)、日刊工業新聞社。

2) Wood, C. ; Materials for thermoelectric energy conversion, Reports on Progress in Physics, Vol. 51, No. 4 (1988), 459.

3) 菅義夫編；熱電半導体(1966)、積書店。

4) Horst, R. B. et al. ; Preparation and Properties of High-Performance $(\text{Bi, Sb})_2(\text{Te, Se})_3$ Alloys, Proc. 4th Int. Conf. on Thermoelectric Energy Conversion (1982).

5) Vining, C. and Fleurial, J. P. ; Silicon Germanium-An overview of recent developments, Proc. 10th Int. Conf. on Thermoelectrics (1991).

6) Vining, C. B. ; High Figure of Merit Thermoelectrics : Theoretical Considerations, Proc. 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf., 387-391 (1990).

7) Caillat, T., Borshchevsky, A. and Fleurial, J-P. ; Preparation and Thermoelectric Properties of p- and n-type IrSb_3 , Proc. 13th Int. Conf on Thermoelectrics, 31-34, AIP Press (1995).

8) Slack, G ; D. M. Rowe ed., CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press Inc. (1995).

9) K. Matsubara et al. ; Thermoelectric Properties of $(\text{Pd, Co}) \text{Sb}_3$ compounds with skutterdite structure, Proc. 13th Int. Conf. on Thermoelectrics, 226-229, AIP Press (1995).

10) 後藤孝ほか3名 ; SiC-B₄C系共晶セラミックスの熱電性能, 1994年度傾斜機能材料論文集, 195-199 (1995).

11) Sawade, Y., Ohta, T. et al ; Large thermoelectric figure of merit value of the undoped ruthenium sesquisilicide by HIP method, Proc. 13th Int. Conf. on Thermoelectrics, 99-104, AIP Press (1995).

12) Noda, Y. et al. ; Materials Transactions, JIM, 33, 851-855 (1992).

13) Vandersande, J. W. et al. ; Thermal conductivity reduction in p-type $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys due to ultrafine insulating particulates, Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, 11-14 (1994).

14) Fleurial, J-P. ; Evaluation of the improvement in the figure of merit of Bi_2Te_3 - based alloys with addition of ultrafine scattering centers, Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, 1 - 6 (1994).

15) Hicks, L. D. and Dresselhaus, M. S. ; Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, Physical Review B, Vol. 47, 12727-12731 (1993).

16) Hicks, L. D. and Dresselhaus, M. S. ; Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor, Physical Review B, Vol. 47, 16631-16634 (1993).

17) Venkatasubramanian, R., Timmons, M. L. and Hutchby, J. A. ; Monolithically interconnected, superlattice-structured thermoelements (MISST) in Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , and Bi_2Se_3 Materials for high-performance thermoelectric cooling devices, Proc. 12th Int. Conf. on Thermoelectrics, 322-327 (1994).