

金属間化合物半導体FeSi₂の製造法とその熱電特性

西田 勲夫*

Isao A. NISHIDA

Fabrications and Thermoelectric Properties of Semiconducting Iron Disilicides

1 はじめに

鉄けい化合物は耐熱材料として開発されてきた一連の金属間化合物で^{1)~5)}, Table 1 に示す5つの化合物が存在する^{6)~32)}。この表にはそれぞれの結晶構造と室温における比抵抗, 熱電能(Seebeck係数)およびホール係数を示したが, 熱電能の特別大きなけい化合物は β -FeSi₂である。このけい化合物は, 半導体的性質をもち, 熱電能が大きいばかりでなく, 比抵抗が比較的小さく, しかも1200K以上の高温の大気中にも耐えるので, 熱電エネルギー変換に利用する試みがなされ^{29)33)~38)}, すでに2, 3の応用製品も市販されている³⁷⁾³⁸⁾。

β -FeSi₂は高温の金属相から低温の半導体相に変わる金属-半導体遷移を示す^{24)28)39)~43)}。Fig. 1 に示すPitonとFayの状態図によれば³⁰⁾, Fe-66.7at%Si組成において共晶点と包析点が存在し, 共晶温度1489Kと包析温度1259Kの間ではFeSi (ϵ 相)^{20)~23)}とFe₂Si₅ (α 相)⁴⁴⁾⁴⁵⁾の共晶合金であるが, 1259K以下では化学量論組成のFeSi₂ (β 相)になる。また, ϵ 相のSi固溶範囲は1at%以下であるが³²²⁾, α 相は共晶温度において7.1~12at%のFe空格子点をもつ⁴⁴⁾⁴⁵⁾。Fe-66.7at%Si共晶合金における α 相の空格子点は約7.1at%であり, この合金を包析温度以下で熱処理することによって, 半導体相の

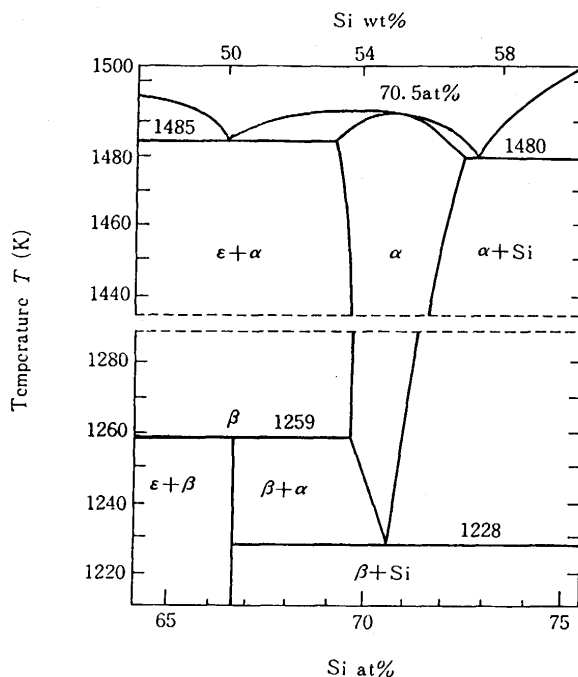


Fig. 1. A partial equilibrium phase diagram of Fe-Si system.

β -FeSi₂が生成される^{24)30)40)~45)}。

一方低温の β 相は, Mn^{33)~37)40)~42)}あるいはAl²⁴⁾²⁹⁾⁴⁶⁾を添加

Table 1. Crystal structures and thermoelectric properties for iron silicides.

Compound	Crystal symmetry and space group	Resistivity (10 ⁻⁵ Ω·m)	Thermo.emf* (μV/K)	Hall coefficient (10 ⁻¹⁰ m ³ /C)	References
Fe ₃ Si	cubic O _h ³	0.03~0.05	-2	—	5~7 (8, 9)
Fe ₅ Si ₃	cubic D _{3h} ³	0.17~0.20	-14.4	—	10~12 (13~15)
FeSi	cubic T _d	0.22~0.25	1.6~3.6	3.4~4.0	16~19 (20~23)
α -FeSi ₂	Tetragonal D _{4h} ¹	0.50~0.72	5~10	0.1	24~25 (20,26,27)
β -FeSi ₂	Orthorhombic D _{2h} ¹⁸	5.00~10.0	±200~±300	±300~±600	24,28~30 (31,32)

*: Thermoelectric power or Seebeck coefficient. (): References of crystal structure.

†1 T. Sakata⁴⁹⁾らは, 高純度のFeとSiを用い, 一方向性凝固によって ϵ 相と α 相からなるラメラ構造を育成し, 熱処理温度と β 相生成量の関係を詳細に調べた。この結果から, α -FeSi₂は共晶温度において7.1at%のFe空格子点をもつFe₂Si₅であることを報告している。

平成7年6月12日受付 平成7年7月24日受理 (Received on June 12, 1995; Accepted on July 24, 1995) (依頼解説)

*金属材料技術研究所機能特性研究部第5研究室室長 (Physical Properties Division, National Research Institute for Metals, 1-2-1 Sengen Tsukuba 305)

Keywords: iron disilicide; phase transition; thermoelectric property; polaron conduction; thermoelectric power; electrical resistivity; thermoelectric generator.

するとp型半導体になり、Co^{(24)(29)(33)~(37)(40)(41)(43)(46)}を添加するとn型になる。p型もn型も同一結晶構造なので、p-n接合部を直接接合した半導体熱電対(熱発電素子)を簡単に作ることができる^{(33)~(37)}。また工業用低純度の原料を使用しても、十分な熱電特性が得られ、その製造方法はセラミック技術がそのまま適応できるので、経済的な熱発電素子であるといえよう^{(33)~(36)}。そこで、FeSi₂熱発電素子の製造で重要なε相とα相共晶合金からβ相が生成する相変態およびβ相の半導特性に重点を置き、熱発電素子の製造法と熱電特性について概観する。

2 FeSi₂の相変態

2.1 ラメラ構造

PitonとFay⁽³⁰⁾の部分状態図(Fig. 1)によれば、化学量論組成のFeSi₂は1259K以下でε+α→βの包析反応、またはα相(70.5at%Si)の共析点1228K以下でのα→β+Si分解反応によって生成される。低温側の共析温度より約100K低い熱処理温度1138と1133Kのわずか5Kの間で、Fe-66.7at%Si共晶ラメラ構造(ε+α)はドラスティックな変化をする。1138K以上では熱処理温度の上昇にともなってβ相の生成量が減少する遅いε+α→β反応で、すでに報告されている包析反応である。1133K以下では急激にα相が分解するα→β+Siと徐々に進行する従属的なε+Si→βの2段階反応で、β相の生成量は高温より多く熱処理温度の上昇にともなって増加する⁽⁴⁵⁾。

Table 2はラメラ構造の高温および低温熱処理によるβ相の格子定数と観測された相を示す。β相の格子定数は化学量論組成のFeSi₂⁽³¹⁾⁽³²⁾および高純度粉末によるホットプレス焼結体を長時間熱処理したもの(standard)⁽⁴⁷⁾によく一致し、反応の中間状態でもβ相はFeSi₂の均一組成であることを示す。

2.2 無添加焼結体

小島ら⁽⁴⁸⁾は、高温の金属相から半導体相にする最適熱処理条件を明らかにする目的で、εとα共晶合金の焼結体から生成されるβ-FeSi₂の様子を熱電特性と熱処理温度の関係を主体にして詳細に検討した。Fig. 2はεとα共晶合金の焼結体を熱処理時間7.2×10³s一定としたときの熱処理温度に対する比抵抗ρの変化である。β相のρはTable 1に見られるよう

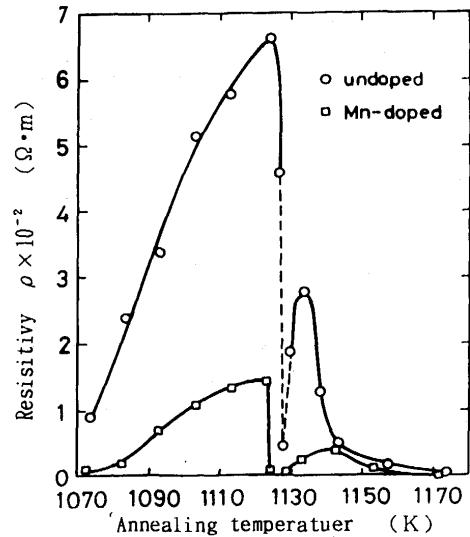


Fig. 2. Changes in the resistivities of the sintered FeSi-Fe₂Si₃ alloys annealed at various temperatures for 7.2×10³s.

にα相より数十倍以上も大きいので、ρの変化からβ相の生成量を定性的に知ることができる。Fig. 2において、ρは1123~1133Kの熱処理温度範囲で急激に減少し、1129K付近で不連続となる。この不連続の温度T_cを境にして、低温と高温側で極大値をもち、低温熱処理におけるρの方が高温熱処理より大きく、低温側におけるβ相の生成量が多いことを示す。この傾向は坂田ら⁽⁴⁵⁾のラメラ構造に対する結果と一致するが、焼結体のT_c=1128Kはラメラ構造の1138Kより10K低い。この原因は、焼結体の出発原料が工業用低純度であるため種々の未知不純物を含んでおり、後述するMnのような元素が含まれていることによる。いずれにしても、T_c以下の熱処理によってβ相の生成量が高温より著しく増加する現象は、試料の組成や形態の相違によるものではなくFe-66.7at%Si合金に固有な性質である。

2.3 MnおよびCo添加焼結体

Mn添加のp型とCo添加のn型FeSi₂焼結体の最適熱処理条件を明らかにする目的で、海部ら⁽⁴¹⁾はFe_{1-x}Mn_xSi₂ (0 ≤ x ≤ 0.10)およびFe_{1-y}Co_ySi₂ (0 ≤ y ≤ 0.10)の焼結体を冷間プレス焼結法で作製し、高温相の共晶合金の焼結体から生成されるβ相量の熱電特性に及ぼす添加元素の影響を熱処理温度の関係として調べている。上述のT_cを考慮し、MnおよびCo添加の完全なβ相は、まず1138Kで1.8×10⁵sの高温熱処理を施したのち、さらに1073Kで3.6×10⁵sの低温熱処理をするという2段階の処理によって得ている。

Fig. 3は完全な熱処理を施した焼結体の室温におけるρおよび熱電能QとMnまたはCo組成の関係を示す。焼結したままの高温相の比抵抗ρ_MはMnおよびCo添加での差はなく、添加元素の組成が0のときは1.2×10⁻⁶Ω·mで、添加物濃度の増加にともなって大きくなるが、β相のρは7.5×10⁻²Ω·mでρ_Mに比べ4桁大きくなり、この比は添加物濃度の増加にともなって小さくなる。また、高温相の熱電能Q_MはMnと

Table 2. Lattice parameters of the β-phase⁽²⁾ and phases observed in the ε-and α-phases eutectic lamellar structure by the X-ray powder diffraction method.

	Annealing	Lattice parameters			Observed phases ⁽³⁾			
		a	b	c	α	ε	β	Si
Lamellar	1173K, 6.84×10 ⁵ s	9.87 ₇	7.75 ₈	7.85 ₁	○	○	○	
	1073K, 1.62×10 ⁵ s	9.87 ₇	7.76 ₇	7.85 ₂		○	○	○
	973K, 4.68×10 ⁴ s	9.87 ₇	7.76 ₆	7.84 ₄	○	○	○	○
Standard	1173K, 7.20×10 ⁵ s	9.87 ₆	7.76 ₂	7.85 ₂			○	

⁽²⁾The standard β-phase was prepared by annealing an Fe+67.2 at% Si alloy powder.

⁽³⁾Open circles show the phases detected.

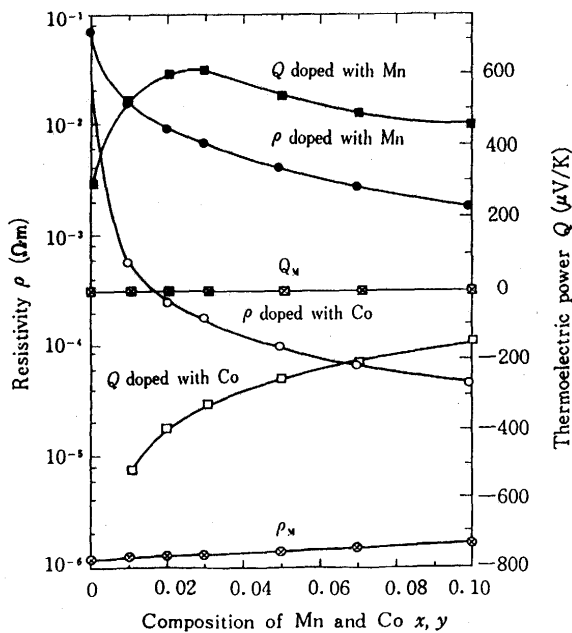


Fig. 3. Change in the resistivity and thermoelectric power for full annealed $Fe_{1-x}Mn_xSi_2$ and $Fe_{1-y}Co_ySi_2$ as a function of Mn or Co composition. ρ_M and Q_M are the resistivity and thermoelectric power of as-sintered specimens, respectively.

Co添加とともに十数 $\mu V/K$ 以下の正の小さな値をもつが、 β 相の Q は $180\mu V/K$ 以上の値を示し、熱電特性の測定から β 相量を評価できる。

Fig. 4 および 5 は熱処理時間 $7.2 \times 10^3 s$ 一定として熱処理したMnおよびCo添加焼結体のX-線回折による定量分析⁴⁹⁾から得た ϵ 、 α 、 β 、Si各相の量と熱処理温度との典型的な関係を示す⁴¹⁾。 $x=y=0$ の不連続点 T_c は $1128K$ において極小値を示し、Mn添加量に伴って低温側にシフトするが³⁾、Co

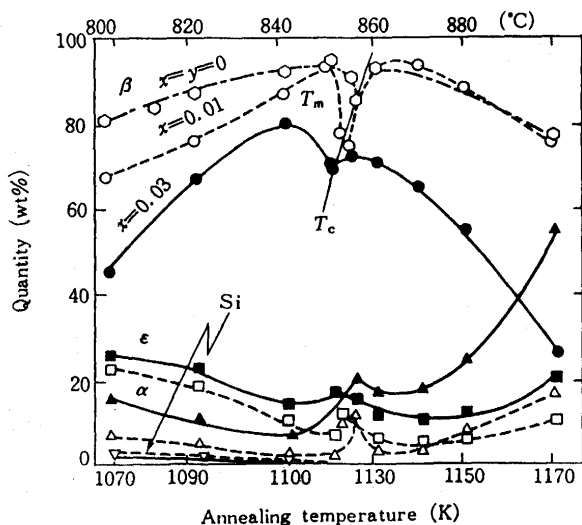


Fig. 4. Typical variation in the quantity of ϵ -, α - and β -phases and free Si in the sintered $Fe_{1-x}Mn_xSi_2$ by X-ray quantitative analyses as a function of an annealing temperature for an isothermal duration of $7.2 \times 10^3 s$.

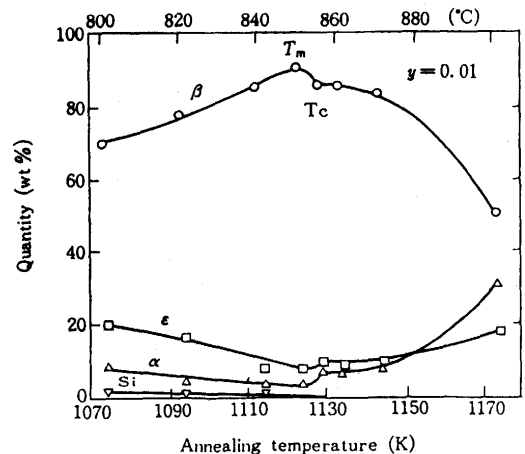


Fig. 5. Typical variation in the quantity of ϵ -, α - and β -phases and free Si in the sintered $Fe_{1-y}Co_ySi_2$ by X-ray quantitative analyses as a function of an annealing temperature for an isothermal duration of $7.2 \times 10^3 s$.

添加量には関係なく一定の温度である。この変化は ρ および Q も同様なプロファイルを示し、 ρ の変化が最も顕著である。また、 β 相の生成量は添加元素の増加にともなって減少し、 x と y とも 0.05 以上では無添加の $1/2$ 以下になる。

3 FeSi₂の半導特性

3.1 n型FeSi₂

Coを添加したn型FeSi₂の不純物領域(600K以下)では、 ρ はCo添加量に強く依存し、活性化エネルギーは $0.96 \sim 3.2 \times 10^{-2} eV$ ($0.06 \sim 0.2 eV$) 範囲内にある²⁴⁾⁴³⁾⁵⁰⁾。この状態をBirkholzら²⁴⁾は小ポーラロン伝導(移動度 μ の活性化)で説明している。小ポーラロン移動度の活性化エネルギー(ホッピングエネルギー)を E_h 、不純物添加濃度を N_D とすると、 ρ の温度変化は

$$\rho(T) = \frac{T}{eN_D M} \exp\left(\frac{E_h}{kT}\right) \dots\dots\dots (1)$$

として表される。ここで e は素電荷、 M は T に依存しない因子である。Co濃度が $0.4 \sim 2.0 \times 10^{28}/m^3$ のとき、 $E_h = 9.6 \times 10^{-3} eV$ ($0.06 eV$) となり、濃度が低下すると、電子をポーラロン状態に励起するために余分なエネルギーが必要である。室温のポーラロン移動度は $2.6 \times 10^{-5} m^2/(V \cdot s)$ と見積もられている。

最近、木村ら⁴³⁾が報告したn型 $Fe_{1-y}Co_ySi_2$ の比抵抗 ρ の温度変化をFig. 6に示す。Co添加FeSi₂では、 ρ の温度変化が800K以下の温度領域において一般の半導体と異なるS字形になり、(1)式の関係を示す。この関係の傾斜から得られた活性化エネルギーは $y=0.005$ および 0.03 に対してそれぞれ 1.75×10^{-2} (0.109) および $1.06 \times 10^{-2} eV$ ($0.066 eV$) となり、Co添加濃度の増加にともなって減少する。一方、ホール係

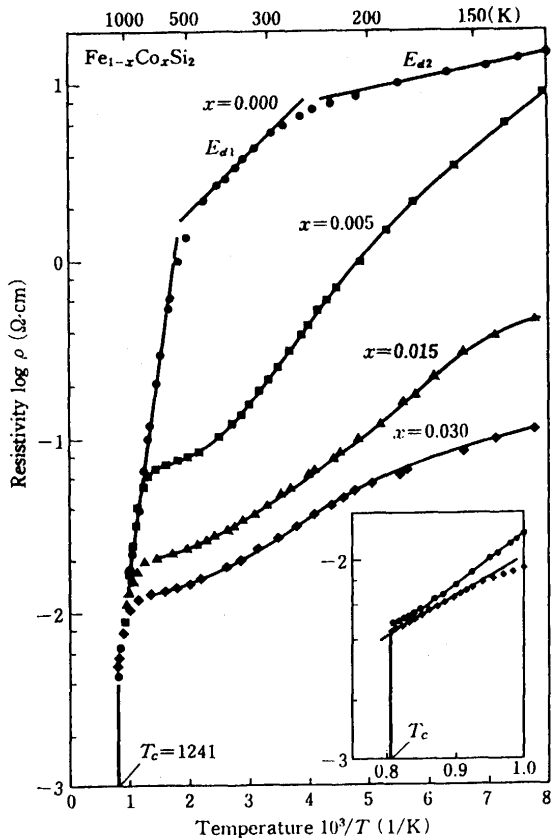


Fig. 6. Electrical resistivities of n-type Fe_{1-y}Co_ySi₂ as a function of the temperature.

数Rの温度変化の関係 $\log(RT^{3/2}) - 1/T$ から得たドナー準位 E_d は $y=0.005$ および 0.03 に対してそれぞれ 9.45×10^{-3} (0.059) および 5.23×10^{-3} eV (0.033 eV) となり、これらのCo濃度に対応するホッピングエネルギー E_h はそれぞれ 8.01×10^{-3} (0.050) および 5.29×10^{-3} eV (0.033 eV) であると見積もられる。この結果から、木村ら⁴³⁾はCo添加FeSi₂はバンド伝導と小ポーラロン伝導が共存し、(1)に対応する ρ の温度変化は

$$\rho(T) = \rho_0 \frac{T}{M} \exp\left(\frac{E_h + E_d}{kT}\right) \dots\dots\dots (2)$$

で与えられ、添加量の増加にともなって E_h と E_d が減少することを明らかにしている。また、Co添加濃度の高いものはバンド伝導が支配的になり、縮退半導体になる³⁴⁾³⁶⁾⁴⁰⁾⁴²⁾。

磯田ら⁵¹⁾は、B添加FeSi₂は半導体則の予測に反してn型伝導になり、木村ら⁴³⁾の報告と同様の伝導機構を示すが、 $E_h + E_d$ は $6.9 \sim 5.29 \times 10^{-2}$ eV ($0.43 \sim 0.33$ eV) でCo添加のものより4倍以上大きいので、B添加濃度の高いものでも縮退半導体にならないことを報告している。また、FeSi₂のB元素は熱衝撃性を著しく高める効果をもち、1073Kから水中へ投入しても40回以上の繰り返しに耐えること、BとMnまたはCoの二重添加によってp型にもn型にもできることも見出している。

3・2 p型FeSi₂

Alを添加したp型FeSi₂は、室温以下の温度領域で ρ が $T^{-1/2}$ に比例し、縮退状態になっていて、正孔は光学的フォノンで散乱されていることを示す。Birkholzら²⁴⁾によると、室温において $\mu = 2.0 \times 10^{-4}$ m²/(V·s) で、価電子帯は狭いと仮定し、熱電能 Q と正孔濃度の関係から有効質量を見積ると、自由電子の2.5倍になり、不純物および固有伝導領域ともに一般のバンドモデルで解釈できているとしている。最近、磯田ら⁵²⁾⁵³⁾はAlを正確に制御したp型FeSi₂を作製し、詳細な熱電特性とホール係数の測定結果の解析から、Al添加濃度の低いものは小ポーラロン伝導であることを明らかにしている。

Mn添加したp型FeSi₂はCo添加⁴³⁾と同様な伝導機構が生じ、Co添加のものより E_h は低く、またアクセプタ準位 E_a は深い位置にあるので、Mn添加濃度の高いものでも縮退半導体にならないことを小島らは報告している³⁴⁾³⁶⁾⁴²⁾。

3・3 熱電能

p型Fe_{1-x}Mn_xSi₂およびn型Fe_{1-y}Co_ySi₂の熱電能 Q の温度変化をそれぞれFig. 7および8に示す。純粋なFeSi₂ ($x=y=0$) の不純物領域における Q は原料として使用したSiの伝導型(pまたはn)によってその符号が決定され、Co添加のn型(Fig. 8)は700K以上の固有伝導領域でp型に反転する。 Q はp型とn型とも同様な温度変化を示し、MnやCoを添加すると、300~700Kの中間温度で無添加FeSi₂の最大値より大きくなる。B添加のn型も、 Q は無添加FeSi₂より大きくなり、110以上で $Q-T$ は直線関係を満たし、WoodとEmin⁵⁴⁾によって報告されたB_{1-x}C_xと同様なポーラロン伝導を示す。

このような大きな Q は小ポーラロンによるものと考えられるが、現在提唱されているモデルでは十分説明することはできない。また、高温におけるFig. 7の Q およびFig. 6の挿入図中の ρ の“とび”は、金属状態での狭い伝導帯が、結晶構造歪みによる結晶の対称性の低下で、エネルギーギャップ

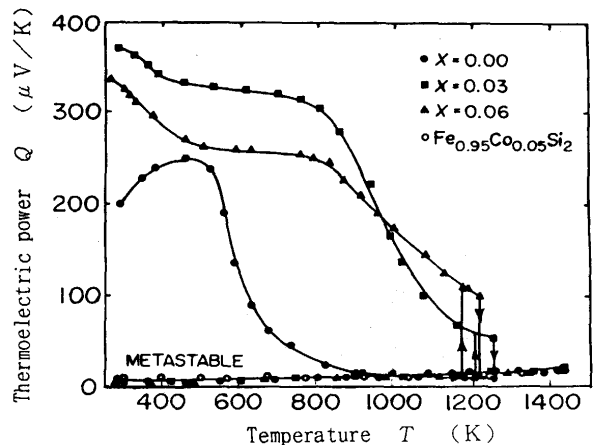


Fig. 7. Temperature dependence of thermoelectric power for p-type Fe_{1-x}Mn_xSi₂. Both the heating and cooling transition direction are indicated by arrows.

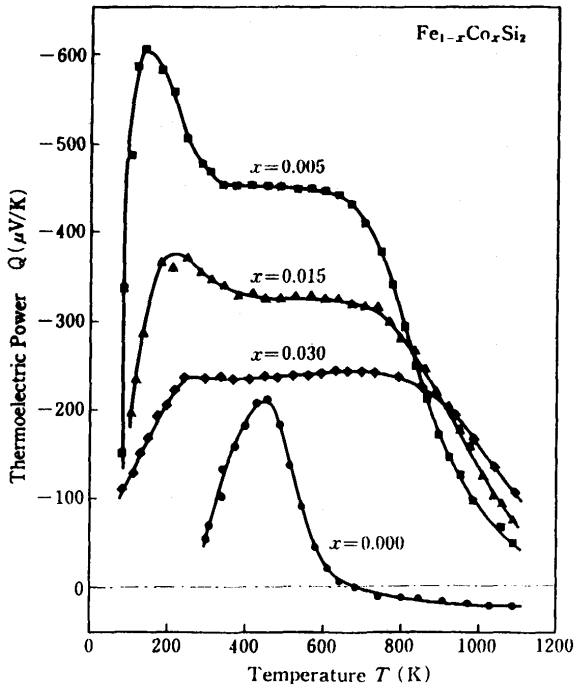


Fig.8. Temperature dependence of thermoelectric power for n-type $Fe_{1-y}Co_ySi_2$.

ブだけ隔てた価電子帯と伝導帯に分裂して半導体相が現れるという Adler と Brooks⁵⁵⁾によるモデルで説明できる³⁴⁾³⁹⁾⁴⁰⁾⁴²⁾⁴³⁾⁴⁸⁾。

4 熱発電素子の製法と熱電特性

石油ショックを契機にエネルギーの有効利用が認識され

るようになり、温度差を与えるだけで直接電力が得られる熱電発電が見直され、注目され始めた。そのため、特殊な用途に使用される高効率熱電材料ばかりでなく、利用しやすい経済的な熱電材料にも関心が寄せられるようになり、この代表的な材料が耐熱・耐食性半導体の $FeSi_2$ である。この材料は熱伝導率 κ が比較的高いので、熱電材料の適性評価に使用される性能指数 $Z = Q^2 / (\rho\kappa)$ は約 $0.6 \times 10^{-3} / K$ で、宇宙用電源に使用されている Si-Ge 合金の 1/2 程度である³⁵⁾。しかし、Fe と Si は資源的に豊富で、しかも環境にやさしい原料を構成要素としており、低純度の工業用原料を使用しても優れた熱電特性を示す^{33)~37)} という特徴をもっている。

熱電材料を応用するには、一般に、p型とn型材料の一端を接合した半導体熱電対(熱発電素子)を作り、これを櫛状、板状あるいは円筒状に複数対配置したサーモモジュールとして利用する³⁵⁾⁵⁶⁾。熱発電素子の接合は、i)耐熱金属電極にp型とn型材料をろう接または拡散接合するか、ii)p型とn型材料を直接接合する³³⁾³⁵⁾。しかし、i)は電極やろう材の耐熱・耐食性に左右され、上述の $FeSi_2$ の特徴を最大限に発揮させることができない。そこで、ii)の方法を採用し、p-n接合は冷間プレス・常圧焼結で簡単に成形できるU字型にし、p型とn型材料の接合はU字の底で接合する方法を紹介する。

4・1 製造工程

MnおよびCo添加した $FeSi_{2.05}$ 組成の合金は、実用性を考慮して安価な工業用低純度のFe(99%)、金属Si(98%以上)、Mn(99.3%)およびCo(99.5%)を原料とし、別々に高周波溶解炉で真空溶解する。ここで、Siが過剰になっているのは、Fig.9に示す粉碎工程でFeが2.0wt%混入することを考慮したためである。これらのインゴットは多孔質で非常に脆く、

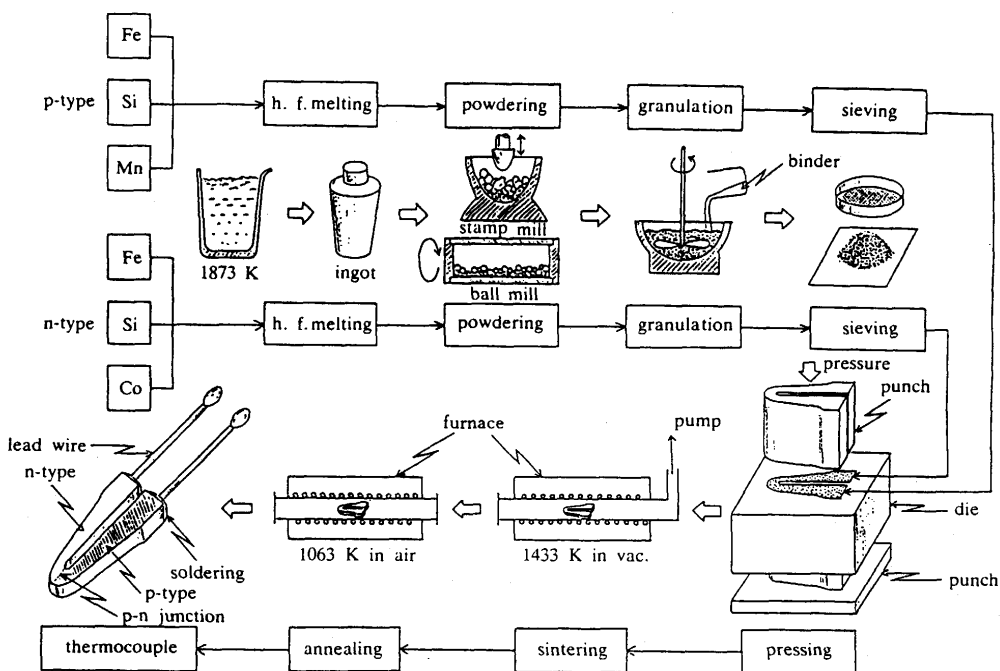


Fig.9. A fabrication process of $FeSi_2$ thermoelectric generating element (semiconducting couple with a U-shape.)

鉄製スタンプミルで容易に粉碎でき、各粗粉末は篩で32メッシュ以下の粉末にし、さらに鉄製ボールミルを用いて数μm以下の粉末にする。冷間プレスを行う前処理として、これらの粉末に結合剤として0.5wt%ポリビニールアルコール(PVA)水溶液を加え、水分が約10wt%、PVA量1wt%に調整した混合粉を1.76×10²MPaで仮成形し、これを砕いて粒径が0.1~0.5mmの団粒に造粒する。これらの団粒をU字型ダイスの分岐に別々に充填して、2.94×10²MPaの圧力で冷間プレスし、嵩密度60%以上の圧粉体にする。

小島³⁶⁾は圧粉体中のPVAを取り除く焙焼温度と焼結体の密度との関係を詳細に調べ、焼結体の緻密化に必要な条件は大気中で昇温速度80K/h、焙焼温度600~720Kが適切であることを明らかにしている。この結果を参考にし、焙焼温度670Kとして結合剤を完全に取り除いた後、1428Kで3h真空焼成した。この焼成はロータリポンプ程度の低真空でも10⁻⁶Torrの高真空でも変わらない³³⁾ので、ロータリポンプを使

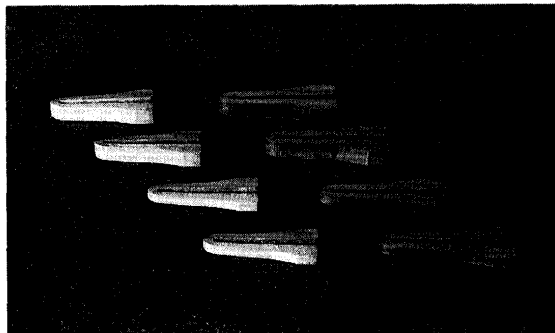


Fig.10. U-shaped semiconducting thermocouples and green samples. Green samples are in the right side.

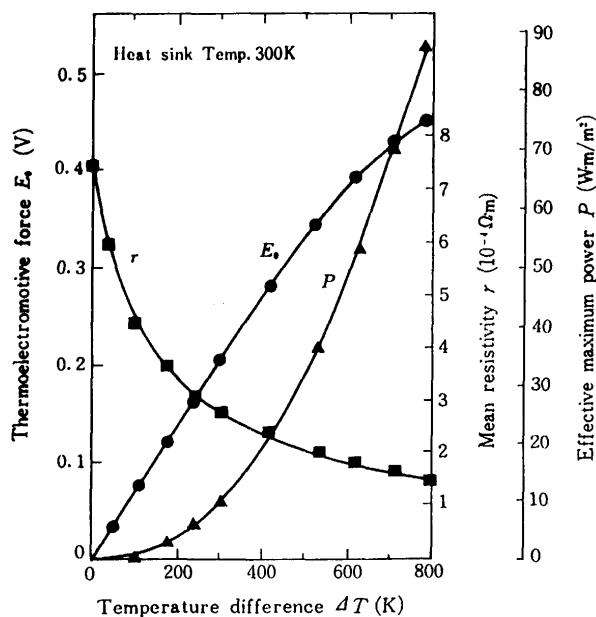


Fig.11. Thermoelectric properties of semiconducting couple composed of Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ and Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂.

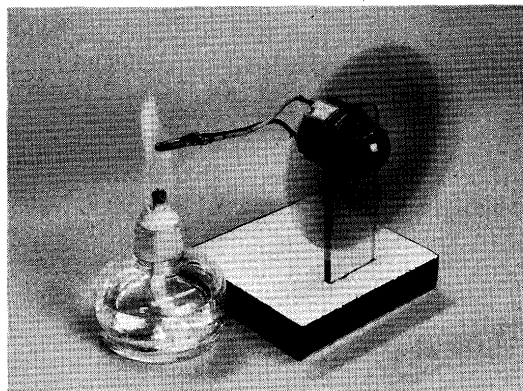


Fig.12. A simplest thermoelectric generator system as a teaching material.

用した。MnとCo添加したものでは焼結状態が微妙に異なるので、焼結体の密度比は93~97%になるように、ボールミルの運転時間を変えて粉末粒径を調整する。焼成したままの焼結体は高温の金属相なので、β相が最も多く生成される2・3節の低温熱処理温度1073Kで4.32×10⁵熱処理を施し、完全な半導体相にする。このようにして得た圧粉体と熱発電素子をFig.10に示す。

4・2 熱電特性

完全なβ相にしたU字型素子(p型Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂-n型Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂の対)の両分岐を端温度を300K一定とし、p-n接合部を小型ヒーターで加熱して温度差ΔTを与え^{33)~36)}、種々のΔTにおける熱起電力E₀、内部抵抗および最大出力をFig.11に示す。この素子の各分岐の組成は大きな熱起電力が得られることと、高価なCoの使用料を少なくすることを考慮して決定してある。内部抵抗と最大出力は素子の形状に依存するので、異なる形状のものと比較できるように単位体積当たりの値、すなわち、平均の比抵抗rと有効最大出力Pとして示した。ΔT=800Kのとき、E₀、rおよびPはそれぞれ0.45V、0.13mΩ・mおよび82(W・m)/m²である。この素子を用いて、教材として作製した最も単純な熱発電システムをFig.12に示す。素子の重量は約0.9gで、アルコールランプの加熱によって35mWの最大出力を発生する。

5 おわりに

種々のFeSi₂作製法の中から筆者らの経験に基づくものを取り上げ、しかも限られた側面だけを紹介してきた。新しい相変態とこれにともなう半導特性は実験的現象と解析がなされている程度で、多くの興味ある問題が未解決のまま残されている。性能向上に関しては、微粉末粒子表面をSiH₄またはGeH₄中のrfプラズマプロセスを施した焼結体^{57)~59)}の粒界近接欠陥の減少効果^{60)~62)}による熱電特性の改善、MnとAl添加p型FeSi₂の伝導機構が異なることに着目した二重添加によって最大出力をMn添加のものより約2倍も向上する⁶³⁾などが見出されている。また製造法に関して、メカニカル

アロイング⁶⁴⁾による溶解・粉砕工程の簡略化、 β 相の生成が容易な回転鑄造法によるリボンの作製^{65)~67)}も行われている。この解説が若い研究者のけい化物に対する関心ばかりでなく、環境にやさしい材料開発に対しても関心を誘うことになれば望外の喜びである。

文 献

- 1) R.Kieffer, F.Benesovesky and H.Schroth: Z.Metallk., **44** (1953), p.437
- 2) R.Kieffer, F.Benesovesky and C.Konopiky: Ber. Deut. Keram. Ges., **31** (1954), p.223
- 3) A.W.Searcy: J. Amer. Ceram. Soc., **40** (1957), p.413
- 4) L.Brewer, A.W.Searcy, D.H.Templeton and C.H.Dauben: J. Amer. Ceram. Soc., **33** (1960), p.291
- 5) G.V.Samsonov: Refractory Transition Metal Compound, (1964), [Academic Press, New York]
- 6) M.Hansen: Constitution of Binary Alloys, (1958), p.711 [McGraw-Hill Book Company, Inc.]
- 7) F.W.Glaser and W.Ivanick: J. Metals, **8** (1956), p.1290
- 8) G.J.Phragmen: J. Iron Steel Inst., **114** (1926), p.397
- 9) P.Oberhoffer and C.Kreutzer: Stahl Eisen, **44** (1924), p.979; **46** (1926), p.1291; **49** (1929), p.189
- 10) F.W.Glaser: J. Metals Technology, **1** (1949), p.475
- 11) F.W.Glaser: Trans. AIME, **185** (1949), p.475
- 12) V.N.Igishev and P.V.Gel'd: Izv. Vuzov. Chernaya Metallurgiya, **2** (1960), p.90
- 13) 大沢典美, 田村 孝: 日本金属学会誌, **4** (1940), p.228
- 14) A.R.Weill: Nature, **152** (1943), p.413
- 15) P.Lecocq and A.Michell: Bull. Soc. Chim. France, No.2 (1965), p.304
- 16) V.S.Neshpor and G.V.Samsonov: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **133** (1960), p.817
- 17) V.S.Neshpor and G.V.Samsonov: Dokl. Akad. Nauk SSSR, **134** (1960), p.1337
- 18) V.S.Neshpor and G.V.Samsonov: Fiz. Tverdogo Tela, **2** (1960), p.2202
- 19) R.P.Krentsis: Fiz. Tekhnologiya Poluprovodnikov, **1** (1970), p.45
- 20) M.Farquhar: J.Iron Steel Inst., **4** (1940), p.229
- 21) F.Weaver and H.Moller: Z.Kristallogr., **75** (1930), p.362
- 22) L.Pauling and A.M.Soldate: Acta Cryst., **1** (1948), p.212
- 23) F.A.Sidorenko and P.V.Gel'd: Izv. Chernaya Metallurgiya, **7** (1963), p.140
- 24) U.Birkholz and J.Schelm: Phys. Status Solidi, **27** (1968), p.413
- 25) P.Y.Dusansoy, J.Protas, R.Wandji and B.Roques: Acta Cryst., **B27** (1971), p.1209
- 26) B.Aronsson: Acta. Chem. Scand., **14** (1960), p.1414
- 27) F.A.Sidorenko and L.B.Dubrovskaya: Tr. Ural. Politekh. Metallurgizdat, **114** (1961), p.107
- 28) L.D.Ivanova, N.Kh.Abrikosova, E.I.Elagina and V.D.Khvostikova: Izv. Acad. Nauk SSSR, Neorg. Materily, **5** (1969), p.1933
- 29) R.M.Ware and D.J.McNeill: Proc. Inst. Electr. Eng., **111** (1964), p.178
- 30) J.P.Piton and M.F.Fay: C. R. Acad., Sci., **C266** (1968), p.514
- 31) R.Buchs: Z. Naturforsch., **22a** (1967), p.2124
- 32) P.Y.Dusansoy, J. Protas, R. Wandji and B. Roques: Acta Cryst., **B27** (1971), p.1209
- 33) 西田勲夫, 岡本昌明, 磯田幸宏, 増本 剛: 金属材料技術研究所報告, **6** (1985), p.149
- 34) T.Kojima, M.Okamoto and I.A.Nishida: Proc. 5th Int'l. Conf. on Thermoelectric Energy Conv. (ICT), Arlinton, March (1984), p.56
- 35) 上村欣一, 西田勲夫: 熱電半導体とその応用, (1988), p.113 [日刊工業新聞社]
- 36) 小島 勉: 高温熱電半導体FeSi₂の熱電特性に関する研究, 学位論文, 3月 (1989), p.140 [慶応義塾大学理工学部]
- 37) K.Uemura, Y.Mori, T.Imai, I.A.Nishida, S.Hori and M.Kawaguchi: Proc. 8th ICT, Nancy, July (1989), p.151
- 38) 電気学会技術報告: 熱電気相互変換利用技術の最近の動向, (II部)第434号, (1992), [電気学会]
- 39) U.Birkholz and J.Schelm: Phys. Status Solidi, **34** (1969), p.K177
- 40) I.Nishida: Phys. Rev., **B7** (1973), p.2710
- 41) 海部宏昌, 太田英二, 坂田 亮, 磯田幸宏, 西田勲夫: 材料科学, **25** (1988), p.149
- 42) T.Kojima: Phys. Status Solidi, **a111** (1989), p.233
- 43) 木村重夫, 海部宏昌, 磯田幸宏, 西田勲夫: 材料科学, **27** (1990), p.226
- 44) F.A.Sidorenko, P.V.Gel'd and L.B.Dubrovskaya: Fiz. Metal. Metalloved., **8** (1959), p.735
- 45) T.Sakata, Y.Sakai, H.Yoshino and I.A.Nishida: J. Less-Common Metals, **6** (1978), p.301
- 46) J.Hesse and J.Schelm: J.Mater. Soc., **5** (1970), p.272
- 47) 鎌田浩二, 西田勲夫, 増本 剛: 日本金属学会春期大会講演集, (1975), p.196
- 48) 小島 勉, 増本 剛, 西田勲夫: 日本金属学会誌, **8** (1984), p.843
- 49) P.Klug and E.Alexander: X-ray Diffraction Procedures, (1954), p.410 [Wiley-Interscience, New York]
- 50) J.Hesse: Z.Metallk., **60** (1969), p.652
- 51) Y.Isoda, M.A.Okamoto, T.Ohkoshi and I.A.Nishida: Proc. 12th ICT, Yokohama, November (1993), p.192
- 52) I.Shiota, Y.Isoda, Y.Shinohara, Y.Imai and I.A.Nishida: Proc. 12th ICT, Yokohama, November (1993), p.151
- 53) 磯田幸宏, 篠原嘉一, 今井義雄, 西田勲夫: 電気学会論文誌 A, **5月** (1995)受理
- 54) C.Wood and D.Emin: Phys. Rev., **B29** (1984), p.4582
- 55) D.Adler and H.Brooks: Phys. Rev., **155** (1967), p.826
- 56) 西田勲夫: セラミックス, **21** (1986), p.516
- 57) K.Matsubara, K.Kawamura, K.Nagao and T.Miki: Jpn. J. Appl. Phys., **30** (1991)
- 58) K.Matsubara, N.Minemura, J.Miyata, M.Kishimoto, K.Kawamura, T.Koyanagi and T. Miki: Proc. 10th ICT, Cardiff, August (1991), p.40
- 59) K.Matsubara, T.Miki, K.Nagao, K.Kishimoto, O.Nakanishi, O.Ueda and K.Fujii: Proc. 11th ICT, Arlinton, March (1992), p.24
- 60) T.Miki, Y.Matsui, K.Matsubara and K.Kishimoto: J.Appl. Phys., **75** (1994), p.1693
- 61) T.Miki, Y.Matsui, Y.Teraoka, Y.Ebina and K.Kishimoto: J. Appl. Phys., **76** (1994), p.2097
- 62) 三木俊克, 松井雄嗣, 寺岡義徳, 蛭名良雄: 月刊「IONICS(アイオニクス)」, **2月** (1994), p.19
- 63) S.Tokita, T.Amano, M.Okabayashi and I. A.Nishida: Proc. 12th ICT, Yokohama, November (1993), p.197
- 64) S.Shiga, K.Fujimoto and M.Umemoto: Proc. 12th ICT, Yokohama, November (1993), p.311
- 65) M.Hasaka, T.Morimura, T.Harano, H.Nakajima and S. Kondo: Proc. 12th ICT, Yokohama, November (1993), p.242
- 66) I.Yamauchi, I.Ohnaka and S.Ueyama: Proc. 12th ICT, Yokohama, November (1993), p.11
- 67) M.Hasaka, T.Morimura, T.Harano, S.Kondo and H.Nakashima: Proc. 13th ICT, Kansas, August (1994), p.123