正20面体クラスターをもつ ボロン系半導体の熱電特性

中山 高博^{*†} 木村 薫^{*,**}

^{*}東京大学大学院工学系研究科材料科学専攻

^{**}東京大学大学院新領域創成科学研究科物質系専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 11 (1999), pp. 1400-1406
Special Issue on Thermoelectric Energy Conversion Materials

Thermoelectric Properties of Boron-Rich Icosahedral Cluster Semiconductors

Takahiro Nakayama^{*†} and Kaoru Kimura^{*,**}

^{*}Department of Materials Science, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

^{**}Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656

β -rhombohedral boron (β -boron) is expected to be one of the candidates for high-temperature thermoelectric materials because of its hopping conduction mechanism. To reveal the controllability of the thermoelectric properties of boron-rich semiconductors which consisted mainly of B_{12} icosahedral clusters, β -boron was doped with V, Cr, Fe, Co or Zr, and the composition and temperature dependence of the electrical conductivity and the Seebeck coefficient were investigated. V or Cr dopant which preferentially occupies the A_1 sites in β -boron structure causes an increase of the electrical conductivity and a negative Seebeck coefficient. On the other hand, Zr dopant which does not occupy the A_1 sites causes a large positive Seebeck coefficient. The electrical conductivity and Seebeck coefficient of Co- and Zr-doubly-doped p-type β -boron are nearly determined by the Co content. These results have been discussed with the concept of metallic-covalent bonding conversion for the B_{12} cluster. The temperature dependence of the electrical conductivity of metal-doped β -boron is well explained as the variable range hopping conduction. The Seebeck coefficient as well as the electrical conductivity increases with increasing temperatures up to room temperature, contrary to the cases of ordinary metals and semiconductors. Consequently, the power factors of both Co-doped p-type β -boron and V- or Cr-doped n-type β -boron increase with increasing temperature, and materials whose power factor is 3-4 orders of magnitude larger than that of pure β -boron at room temperature were obtained by doping with about 1 at% metal atoms.

(Received May 10, 1999; In Final Form September 16, 1999)

Keywords: β -rhombohedral boron, metal doping, electrical conductivity, Seebeck coefficient, site occupancy, hopping conduction, power factor

I. 序 論

1960年代に開始された半導体熱電発電の研究は、Ioffeの指導原理⁽¹⁾に基づいて、移動度と有効質量の大きい材料について行われた。Ioffeの指導原理はボルツマンの輸送方程式を緩和時間近似して導出されており⁽¹⁾⁻⁽³⁾、電気伝導率(σ)、ゼーベック係数(S)およびキャリアの熱伝導率(κ_{el})はキャリア濃度のみで一意的に定まってしまう。そのため、実用材料として十分な特性を得るにはいたっていない。しかし、電子

相関や電子-格子相互作用が強い系では、この指導原理によって熱電特性を説明できない場合が生じる。最近になって、ボロン系や酸化物系などの移動度の小さい材料も高温で高い性能を示すことが報告され⁽⁴⁾、高温熱電変換材料として注目されるようになってきており、新たな材料探索指針の存在が示唆される。

ボロン系半導体は、価電子不足のために三中心共有結合を有する B_{12} 正20面体クラスターから構成され、クラスター内外の強固な結合⁽⁵⁾を反映して、2300 K以上の高い融点を持つ。その輸送特性は電子-格子相互作用によるキャリアの局在を示すホッピング伝導型であり、3族の元素であるボロンを主成分としながらも金属的な電気伝導率は示さず、p型の半導体となっている。これは B_{12} 正20面体クラスターがJahn-Teller効果によって歪み、固体の価電子帯直上に内因性のアクセプタ準位が形成され、フェルミ準位がこの離散的

[†] 東京大学大学院生、日本学術振興会特別研究員、現在：東京大学博士研究員、日本学術振興会特別研究員(Graduate Student and Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science, The University of Tokyo, Present address: Postdoctoral Research Fellow of Japan Society for the Promotion of Science, The University of Tokyo)

な局在準位に位置するためと考えられている⁽⁶⁾。バンド伝導を示す通常の金属や半導体では、 σ が増大すると S が減少し、出力因子($P=S^2\sigma$)はキャリア濃度や温度に対して極大を持つ。ところがホッピング伝導では温度の増加とともに σ も S も増加し、高温になるほど P が大きくなる⁽⁷⁾。また正20面体クラスターが結晶の並進対称性とは相容れない5回対称性を持つために、ボロン系半導体中の B_{12} クラスターのネットワークは複雑で、その結晶構造は隙間の多い大きな単位胞をもつものが多く、格子の熱伝導率(κ_{ph})も小さい。ボロン系正20面体クラスター半導体には9種の結晶構造とアモルファス構造が存在し、その中でも β ボロン⁽⁸⁾、金属ドーピングした β ボロン⁽⁹⁾、 α - AlB_{12} ⁽⁸⁾、 B_xC ($4 \leq x \leq 10$)⁽⁷⁾、 $B_{14}Si$ ⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾は大きなゼーベック係数を持つことで知られ、800 K以上の高温で動作するp型の熱電半導体として期待されている。

筆者らは、電子-格子相互作用の強いボロン系正20面体クラスター半導体において、個々のクラスターとその配列を制御・設計することによって固体の電子状態を制御し、熱電特性向上の可能性を検討している。従来の材料においても、たとえば、半導体相である β - $FeSi_2$ と金属相である ϵ - $FeSi_2$ の混在した組織において、 S と σ をともに増加させることが可能であることが報告されている⁽¹²⁾。 B_{12} クラスターはⅢ.2で詳しく述べるように、クラスター内外の状況の変化により、共有結合をとったり、金属結合をとったりする⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。一つの材料の中に、金属結合的な部分と共有結合的な部分を局所的に混在させ、金属的に高い電気伝導率と半導体的に高いゼーベック係数を併せ持った材料が創製できるならば、熱電特性の更なる向上に大きく貢献する。そこで、電子-格子相互作用の強い系での熱電材料探索指針を確立することを目指し、本研究では、 β 菱面体晶ボロンの異なる3種のサイトに金属を選択的にドーピングすることによって、 β ボロンの電気伝導率とゼーベック係数の制御機構(p型、n型を作り分ける方法と、電気伝導率およびゼーベック係数を独立に制御する方法も含む)を解明することを目的として実験を行った。

Ⅱ. 実験方法

アモルファス・ボロン(純度99.9%)および金属(V, Cr, Fe, Co, Zr: 純度99.9%)の調合粉末をAr雰囲気中でアーク溶解することによって、金属をドーピングした β 菱面体晶ボロン試料を作製した。引き続きh-BNるつぽに入れ、Ar雰囲気中で2073 K-48 hの熱処理を施して均質化を行った。過剰な金属は塩酸で除去した。これらの試料の一部を粉碎して、粉末X線回折測定を行った。引き続き、Rietveld法による粉末X線構造解析を行って、格子定数とドーピング・サイトの占有率を求めた。粉末X線回折測定は、粉碎した試料を焼理化学電機製の SiO_2 単結晶からなる無反射試料板にマウントし、Cu K_α 線を用いて、まず 10° から 80° の範囲で測

定を行った。次に内部標準試料としてSi粉末を混合してSiのピークを含む限られた範囲(37° から 57°)で精密測定を行った。Rietveld解析ではプログラムRIETAN-97 β ⁽¹⁶⁾を用いて、これら2種類のX線回折データを使って格子定数とドーピング・サイトにおけるドーパントの占有率を求めた。構造パラメータは単結晶の構造解析 VB_{65} ⁽¹⁷⁾、 CrB_{41} ⁽¹⁸⁾、 FeB_{49} ⁽¹⁹⁾、 Zr_{51} ⁽²⁰⁾から求まっている値を初期値とし、Coドーピングに関しては、 FeB_{49} 構造を初期値とした。3種のドーピングサイト A_1 , D, Eを仮定して解析を行い、解析の途中で占有率が0以下になるサイトは、削除して引き続き解析を行った。内部座標は格子定数の変化による若干の修正のみ行った。電気伝導率はvan der Pauw法により、ゼーベック係数は定常温度差法によって、温度依存性および組成依存性を室温以下で調べた。

Ⅲ. 実験結果と考察

1. 粉末X線構造解析

Fig. 1に純ボロンの高温の安定相である β 菱面体晶ボロン(β ボロン: B_{105})の結晶構造を示す。 β ボロンは $B_{12} \cdot 3(B_{12}) \cdot (-B_{28} \cdot B_{28})$ と表せ、vertexとedge centerの2種類の B_{12} クラスターからなる菱面体晶と、その体対角線に B_{28} ユニットおよび単独B原子からなるチェーンを配置した構造であり、単位胞に105個のB原子を含む⁽²¹⁾。この構造は見方を変えると $B_{84} \cdot (-B_{10} \cdot B_{10})$ とも表せ、 B_{84} クラスターは第三殻が B_{60} サッカーボール・クラスターであり、第一殻と第二殻に B_{12} 正20面体クラスターを二重に入れ子にしたクラスターである⁽²²⁾。これらのクラスターの隙間には3種の主要なドーピング・サイト A_1 , D, Eが知られており、遷移金属原子などを収容するのに十分な大きさを持つ⁽²³⁾。

Fig. 1 β -rhombohedral boron structure and three kinds of interstitial doping sites.

B_{84} サッカーボール・クラスター内部には第2殻付近に正12面体を形成するAサイト(=2A₁+12A₂+6A₃)が存在し、B₁₂正20面体第2殻とともに菱形30面体を形成するサイトである。A₁サイトは1つのvertex B₁₂と3つのedge center B₁₂に囲まれた四面体空隙に存在する。Dサイトは体対角線の-B₁₀-B-B₁₀-チェーンの周囲に、Eサイトは4つの B_{84} サッカーボール・クラスターに囲まれる四面体空隙に存在する。Aサイトへのドーピングは B_{84} サッカーボール・クラスター内部の第2殻へのドーピングに、Eサイトは B_{84} クラスター間へのドーピングに対応する。

作製された M_xB_{105} (M=V, Cr, Fe, Co, Zr)試料について、Rietveld法を用いた粉末X線構造解析によって構造パラメータを精密化した結果、それぞれの試料に対して単位胞体積の増加が見られ、 $x \leq 1$ ではすべて金属が侵入型にドーピングされた β 菱面体晶ボロン単相である。また、Rietveld解析およびSEM観察より、 Cr_xB_{105} の $x \geq 1.5$ では2種類のCr-B化合物の共晶組織が微量に分散していることが確認された⁽²⁴⁾。ドーピング・サイトの占有率の精密化の結果、VとCrはA₁サイトの占有率が高く、FeとCoはA₁サイトとDサイトを同程度に占有するが、ZrはA₁サイトを占有しない⁽²⁴⁾。これらは単結晶VB₆₅⁽¹⁷⁾、CrB₄₁⁽¹⁸⁾、FeB₄₉⁽¹⁹⁾、ZrB₅₁⁽²⁰⁾の構造解析から求まっている占有傾向と一致する。

2節で述べる金属結合-共有結合転換を検証するために、軌道放射光を使った粉末X線回折の精密測定を行い、Rietveld法と最大エントロピー法を組み合わせた解析手法により、ドーピング前後でのB₁₂もしくは B_{84} クラスターの電子密度分布の変化を調べている。これらのクラスターが局所的に共有結合から金属結合へと変化して行く様子を観察する試みを行っているところである。

2. 電気伝導率とゼーベック係数の組成依存性

A₁サイトを占有するV, Cr, Fe, Coのドーピングによって電気伝導率は増加し、とくにVまたはCrのようにA₁サイトを高く占有する元素では著しく増加する⁽²²⁾⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。

Fig. 2にCrドーピングの場合の電気伝導率(σ)、ゼーベック係数(S)およびドーピング・サイトの占有率のCr濃度依存性を示す。CrドーピングではA₁サイトの占有率が急激に上昇する組成($x \leq 1.0$)で σ が5桁以上増加する。逆にA₁サイトを占有しないZrでは σ の上昇はわずかである(Fig. 4, 5参照)。また、A₁サイトを占有するドーパントでは S が減少し、とくにVとCrではn型を表す負の S を示す。A₁サイトとDサイトをほぼ同数占有するFeとCoでは $x \leq 1.0$ でp型のままである。一方、A₁サイトを占有せず、D, Eサイトのみを占有するZrでは、ドーピングによってp型で β ボロンよりも大きな S を示す(Fig. 4, 6参照)。

β ボロン、Vドーピング・ β ボロンおよびZrと同様の占有傾向を示すLiドーピング・ β ボロン⁽²²⁾の光電子分光⁽¹³⁾と電子エネルギー損失分光の結果⁽²⁷⁾から、Vドーピング・ β ボロンは、A₁サイトを占有するVとボロンとの混成によってバンド・ギ

Fig. 2 Cr concentration dependence of electrical properties and site occupancies for Cr-doped β -rhombohedral boron. (a) The electrical conductivity at 300 K and the occupancies of the doping sites, and (b) the Seebeck coefficient at 290 K.

ャップが減少するとともに、フェルミ・エネルギーにおける状態密度($N(E_F)$)が増加する。Liドーピング・ β ボロンではこの効果は観測されない。A₁サイトはほぼ等距離にある12個のB原子に囲まれているが、これと同様に12個のボロン原子で囲まれた正20面体クラスターの中心では、原子の有無により金属結合-共有結合転換が起こる⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ので、A₁サイトの占有による混成は共有結合から金属結合への転換を示唆している⁽¹³⁾。VやCrのドーピングによる σ の増加は、このような金属結合に転換した局所領域がドーピング量とともに増加するためであると考えられる。また、 S が負に転移することから、ドーパントはA₁サイトにおいてn型のキャリアを生成していると考えられる。一方、D, Eサイトを占有するZrは、p型のまま σ をわずかに増加させる。Zrドーピングの場合はLiドーピング⁽²²⁾と同様に、 σ の増加が小さく、 $N(E_F)$ はあまり増加しないことから、バンド端付近ではボロンと混成軌道を形成しないと考えられる。また通常の半導体にキャリアをドーピングして σ が増加する場合と異なり、 S も増加させる。ホッピング伝導に起因すると考えられるこの効果の原因はまだ十分解明されていないが、クラスター間への侵入型ドーピングによる格子の膨張やクラスターの歪などがエネルギー・状態密度分布を変えるためではないかと考え、ドーピングによるバンド構造の変化を調査中である。

A₁サイトとDサイトを占有する原子数比を変えるために、CrとFeをダブル・ドーピングした β ボロン $Cr_xFe_{1-x}B_{105}$

Fig. 3 Cr concentration dependence of electrical properties and site occupancies for Cr- and Fe-doubly-doped β -rhombohedral boron. (a) The electrical conductivity at 300 K and the occupancies of the doping sites, and (b) the Seebeck coefficient at 290 K.

試料を作製した. σ , S およびドーピング・サイトの占有率の組成依存性を Fig. 3 に示す. $x < 0.5$ では電気伝導率はほぼ不変であるが, $x > 0.5$ で A_1 サイトを占有する原子の数が D サイトよりも多くなると σ が上昇し, S が正から負に転じる. $x < 0.5$ では主たるキャリアがホールであるので, A_1 サイトを占有した Cr のドナーによって補償され, x の増加とともに σ が減少するはずである. しかし, Fig. 3 の結果では, σ は不変であり, 補償の効果が観測されない. A_1 サイトを占有する Cr と Fe がボロンと混成することによって, バンド・ギャップを減少させるために, 局在性の強い p, n 双方のキャリアが伝導に寄与しているものと考えられる. したがって, D サイトは p 型のキャリアを生成している可能性もある.

Zr ドーピングによって電気伝導率を低下させることなくゼーベック係数を増加させることができるので, 電気伝導率とゼーベック係数を独立に制御できる可能性を示唆している. Co と Zr はともに p 型のドーパントで, 占有するサイトも異なる. Co は A_1 と D サイトを占有して σ を増加させ, Zr は D と E サイトを占有して S を増加させる⁽²⁴⁾. σ と S との独立制御を試みるために, Co と Zr をダブル・ドーブした $\text{Co}_x\text{Zr}_{1-x}\text{B}_{105}$ 試料を作製して, 電気物性を評価した. その結果, Fig. 4 に示すように, σ と S は Co 量によってほぼ決まり, Zr によるそれらの増加はわずかである. A_1

Fig. 4 Co concentration dependence of the electrical conductivity and the Seebeck coefficient for Co- and Zr-doubly-doped β -rhombohedral boron. (a) The electrical conductivity at 300 K, and (b) the Seebeck coefficient at 290 K.

サイトを占有している Co がボロンと混成して, 局所的に金属結合を誘起し, これが $N(E_F)$ に強く影響しているためであると考えられる. このように, 現状ではまだ σ と S の独立制御に成功していないが, $x=0$ だけではなく $x=0.2, 0.5$ の Zr 添加によっても, σ と S をともに増加させる傾向が見られる.

3. 電気伝導率とゼーベック係数の温度依存性

β ボロンおよび金属ドーピングした β ボロンの電気伝導率 (σ) の温度依存性を Fig. 5 に示す. この温度依存性は, 通常の半導体の場合のアレニウス型や, ボロンカーバイドのフォノン介助ホッピング型⁽²⁸⁾

$$\sigma = \frac{C}{T} \exp \left(-\frac{E}{k_B T} \right) \quad (1)$$

とは異なり, Mott の法則⁽²⁹⁾

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right\} \quad (2)$$

に従う可変領域ホッピング伝導的である. ここで, C と σ_0 は定数, E は移動度の活性化エネルギー, T_0 はフェルミ・レベルでのエネルギー状態密度 $N(E_F)$ に逆比例する定数である. 式(1), (2)で表されるホッピング伝導では, キャリアの数は温度変化しないが移動度が熱活性化型であるため, σ は温度上昇とともに増加する. Mott の法則はアモルファ

Fig. 5 Temperature dependence of the electrical conductivity for metal-doped β -rhombohedral boron.

スなどの乱れた系にしばしば適用されるものであり、5回対称性を有する B_{12} クラスターのネットワークから構成される β ボロンは、構造と電気物性ともに乱れた系に類似していると考えられる。ここで、Fig. 5において特にVの場合は低温で直線から外れる傾向が見られるが、これはX線回折では確認できないほどの微量な VB_2 金属相が存在するためであり、硝酸によってエッチングした試料では低温までMott則によく従う⁽²⁵⁾。これらの微量金属相の影響は、温度依存性が小さいため、高温(室温付近)で母体の σ が大きくなった温度領域では、無視することができる。 σ の温度依存性(Fig. 5)の高温側の直線部分を式(2)でフィッティングすることによって σ_0 と $N(E_F)$ を求めることができる。 A_1 サイトを占有するV, Cr, Co, Feドーピングについては、ドーピング量が増加しても σ_0 はほぼ不変であるが、 $N(E_F)$ が急激に増加(Fig. 5の傾き(T_0)が減少)している。これは、2節で述べたVドーピングの場合の光電子分光の結果⁽¹³⁾と一致している。一方、 A_1 サイトを占有しないZrドーピングでは、 $N(E_F)$ はほとんど増加していない。

乱れた系のゼーベック係数(S)の温度依存性は、WoodとEmin⁽⁷⁾によってスモール・ポーラロンのフォノン介助ホッピング伝導の場合の表式

$$S = (T\Delta S' + E_T)/qT = A + BT \quad (3)$$

が指摘されている。ここで $\Delta S'$ はキャリアを注入した場合のエントロピー変化、 E_T は平均振動エネルギー、 q はキャリアの電荷、 A と B は定数を表す。可変領域ホッピング伝導に対してはBrenigら⁽³⁰⁾によって

Fig. 6 Temperature dependence of the Seebeck coefficient for metal-doped β -rhombohedral boron.

$$S \approx \frac{k_B^2}{64q} T_0^{1/2} T^{1/2} \{N'(E)/N(E)\}_{E_F} \{1 + (T_0/T)^{1/4}\} \quad (4)$$

という温度依存性が、Overhof⁽³¹⁾によって $T^{1/2}$ に比例する温度依存性が提案されている。ここで $N'(E)$ は $\partial N(E)/\partial E$ を表す。

β ボロンおよび M_xB_{105} の σ は式(2)で表される可変領域ホッピング伝導型で説明できる。 S の温度依存性は、Fig. 6に示すように測定温度範囲が狭いために、式(4)で表される可変領域ホッピング型と式(3)で表されるフォノン介助ホッピング型とを明瞭に区別できないが、現状ではフォノン介助ホッピング伝導的であると考えている。広い温度範囲での測定を行い、 S の表式を検証する他にも、 σ と S に寄与するキャリアが同一であるかも含めて、詳細を検討中である。

$Cr_xFe_{1-x}B_{105}$ の σ は、Fig. 5に示したシングル・ドーパント試料 M_xB_{105} ($M=Cr, Fe$)の場合と同様に、可変領域ホッピング伝導型の温度依存性を示した。また S はFig. 7に示すように、 $x=0.5$ の組成付近で、低温では負の値を示すが高温で正に転移し、電子とホール両方が伝導に寄与していることを示唆する。それゆえ電気伝導機構はp, n双方のキャリアともにホッピング伝導である2バンド・モデルで理解できるものと考えられる。

4. 出力因子の温度依存性と組成依存性

M_xB_{105} の出力因子(P)は、Fig. 8に示すように、通常の金属や半導体とは異なり、温度上昇によって σ も S も増加するため、室温まで上昇し続ける。 A_1 サイトを占有するドーパントでは σ の増加が S の減少を凌駕し、 $x=0.8-1.5$ 付近において、Coドーピングのp型、VまたはCrドーピングのn型

Fig. 7 Temperature dependence of the Seebeck coefficient for Cr- and Fe-doubly-doped β -rhombohedral boron.

Fig. 8 Temperature dependence of the power factor of metal-doped β -rhombohedral boron.

の双方ともに、 β ボロンよりも 3~4 桁高い出力因子を示した。室温以下の伝導機構が、高温でどこまで継続するかは調査中であるが、 σ における可変領域ホッピングの機構と S におけるフォノン介助ホッピングの機構が続く限り、 P は高温でさらに上昇し続けるので、高温での更なる熱電特性の向上が期待できる。

IV. 結 論

β 菱面体晶ボロン B_{105} および金属ドーピングした β ボロン M_xB_{105} ($M=V, Cr, Fe, Co, Zr$) を作製し、その電気伝導率とゼーベック係数について、それぞれ組成依存性と温度依存性を調べた。その結果、電気伝導率は A_1 サイトの占有率で制御することが可能である。V または Cr のように A_1 サイトを高く占有する元素では電気伝導率が著しく増加し、負

のゼーベック係数に転移する。 A_1 サイトと D サイトを同程度に占有する Fe や Co のドーピングでは、電気伝導率は増加するが、ゼーベック係数は正のまま減少する。逆に A_1 サイトを占有しない Zr では電気伝導率の増加はわずかであるが、ゼーベック係数が増加する。D サイトまたは E サイトを占有するドーパントがゼーベック係数の増大に関与していると考えられる。

β ボロンおよび M_xB_{105} の電気伝導率とゼーベック係数は局在キャリアのホッピング伝導によって、温度上昇に伴っていずれも増加する。Co ドープした p 型の β ボロン、V または Cr ドープした n 型の β ボロンいずれの出力因子も室温まで上昇し続け、1 at% 程度の金属ドーピングによって、 β ボロンの出力因子よりも室温で 3~4 桁高い値を示した。

熱電材料およびゼーベック係数の測定法に関して貴重な助言を頂きました電子技術総合研究所の太田氏・山本氏に感謝致します。本研究の一部は、池谷財団研究助成、文部省科学研究費補助金によって行われた。

文 献

- (1) A. F. Ioffe: *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling*, Infosearch Ltd., London, (1956).
- (2) D. M. Rowe and C. M. Bhandari: *Modern Thermoelectrics*, Reston Pub., Reston VA, (1983), pp. 15-33.
- (3) H. J. Goldsmid: *Electronic Refrigeration*, Pion, London, (1986), pp. 12-41.
- (4) 例えば, I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura: Phys. Rev., **B56**(1997), R12685-R12687 など.
- (5) M. Fujimori, T. Nakata, T. Nakayama, E. Nishibori, K. Kimura, M. Takata and M. Sakata: Phys. Rev. Lett., **82**(1999), 4452-4455.
- (6) R. Franz and H. Werheit: AIP Conf. Proc., 231, AIP, New York, (1991), pp. 29-36.
- (7) C. Wood and D. Emin: Phys. Rev., **B29**(1984), 4582-4587.
- (8) O. A. Golikova, V. K. Zaitsev, V. M. Orlov, A. V. Petrov, L. S. Stilbans and E. N. Tkachenko: Phys. Stat. Sol., (a)**21**(1974), 405.
- (9) G. A. Slack, J. H. Rosolowski, C. Hejna, M. Garbauskas and J. K. Kasper: Proc. 9th Int. Symp. Boron, Borides and Related Compounds, Univ. of Duisburg, Duisburg, (1987), pp. 132-141.
- (10) B. Pistourlet, J. L. Robert, J. M. Dusseau, J. M. Darolles, B. Armas and C. Combescure: Proc. Int. Solar Electric Conf., (1967), 887.
- (11) J. M. Darolles, T. Lepetre and J. M. Dusseau: Phys. Stat. Sol., (a)**58**(1980), K71.
- (12) H. Nagai, S. Katsuyama, S. Nakayama, H. Kobayashi, K. Majima and M. Ito: Mater. Trans., JIM, **39**(1998), 515-521.
- (13) K. Kimura, H. Matsuda, M. Fujimori, M. Terauchi, M. Tanaka, H. Kumigashira, N. Yokoya and T. Takahashi: Proc. 6th Int. Conf. on Quasicrystals, ed. by S. Takeuchi and T. Fujiwara, World Scientific, Singapore, (1998), 595-598.
- (14) M. Fujimori and K. Kimura: J. Solid State Chem., **133**(1997), 310-313.
- (15) M. Fujimori and K. Kimura: Mater. Japan, **37**(1998), 606-610.
- (16) F. Izumi: *The Rietveld Method*, ed. by R. A. Young, Oxford University Press, New York, (1993).
- (17) M. F. Gaubauskas, J. S. Kasper and G. A. Slack: J. Solid State Chem., **63**(1986), 424-430.
- (18) S. Andersson and T. Lundström: J. Solid State Chem., **2**(1970), 603-611.
- (19) B. Callmer and T. Lundström: J. Solid State Chem., **17**(1976),

- 165-170.
- (20) B. Callmer and L. -E. Tergenius and J. O. Thomas: J. Solid State Chem., **26**(1978), 275-279.
- (21) D. Geist, R. Kloss and H. Follner: Acta Crystallogr., **26B**(1970), 1800.
- (22) H. Matsuda, T. Nakayama, K. Kimura, Y. Murakami, H. Suematsu, M. Kobayashi and I. Higashi: Phys. Rev., **52**(1995), 6102-6110.
- (23) T. Lundström: AIP Conf. Proc., 140, AIP, New York, (1985), pp. 19-30.
- (24) T. Nakayama, J. Shimizu and K. Kimura: in preperation, (1999).
- (25) H. Matsuda, N. Tanaka, T. Nakayama, K. Kimura, Y. Murakami, H. Suematsu, M. Kobayashi and I. Higashi: J. Phys. Chem. Solids, **57**(1996), 1167-1174.
- (26) H. Matsuda and K. Kimura: Hyomen Kagaku, **18**(1997), 156-164.
- (27) M. Terauchi, Y. Kawamata, M. Tanaka, H. Matsuda and K. Kimura: J. Solid State Chem., **133**(1997), 152-155.
- (28) D. Emin and T. Holstein: Ann. Phys., **53**(1969), 439.
- (29) N. F. Mott: Phil. Mag., **19**(1965), 835-852.
- (30) W. Brenig, G. H. Döhler and P. Wölfle: Z. Phys., **258**(1973), 381-400.
- (31) H. Overhof: Phys. Stat. Sol., (b)**67**(1975), 709-714.