FeSi₂ 焼結体における熱電特性の結晶粒径依存性

磯田 幸宏¹ 今井 義雄¹ 篠原 嘉一²

¹物質・材料研究機構エコマテリアル研究センター

²東北大学多元物質科学研究所

J. Japan Inst. Metals, Vol. 67, No. 8 (2003), pp. 410–415

© 2003 The Japan Institute of Metals

The Effect of Crystal Grain Size on Thermoelectric Properties of Sintered β -FeSi₂

Yukihiro Isoda¹, Yoshio Imai¹ and Yoshikazu Shinohara²

¹Eco-material Research Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba 305-0047

²Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University, Sendai 980-8577

The effects of crystal grain sizes on the thermoelectric properties were investigated for sintered β -FeSi₂ doped with Mn or Co. Sintered materials of β -FeSi₂ doped with Mn or Co were prepared by the cold-pressing and sintering technique.

The mean powder size, sintered grain size C_s and annealed grain size C_a decreased exponentially with increasing ball-milling duration. The mean crystal grain sizes (C_s and C_a) of FeSi₂ doped with Mn were larger than that of Co-doped specimen after sintered and annealing. The Seebeck coefficient α and electrical resistivity ρ of Mn-doped p -type FeSi₂ increases with C_a . On the other hand, α of Co-doped n -type FeSi₂ is independent of C_a , while ρ decreases with increasing C_a . The Hall mobilities of p - and n -type FeSi₂ specimens were approximately independent of C_a . For p -type FeSi₂, the carrier concentration n_H decreased with increasing C_a , whereas n_H of n -type FeSi₂ increased with C_a . This result shows that the C_a dependence of the α and ρ is similar to the n_H dependence. For p -type FeSi₂, the increase in n_H with decreasing C_a is due to the holes formed in grain boundaries. For n -type FeSi₂, the decrease in n_H with decreasing C_a is due to the carrier compensation. Thermal conductivity of p - and n -type FeSi₂ specimens decrease with decreasing C_a , because the phonons are scattered in grain boundaries. The effective maximum power (P_{ef}) at the temperature difference 800 K for p -type Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂ decreases with C_a . On the other hand, and P_{ef} for n -type Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ increases with C_a . It was found that p - and n -type FeSi₂ showed high thermoelectric performance at ball-milled powder sizes of 1.10 μ m and 2.12 μ m, respectively.

(Received March 27, 2003; Accepted June 27, 2003)

Keywords: iron disilicide, crystal grain size, thermoelectric property, Hall mobility, carrier concentration

1. 緒 言

化学量論組成の β -FeSi₂ は構成元素として資源的に豊富で環境に優しい鉄とシリコンを使用しているので環境半導体と呼ばれ、注目されている¹⁾。 β -FeSi₂ は適正不純物の Mn あるいは Al を添加すると p 型半導体に²⁻⁶⁾、Co あるいは B を添加すると n 型半導体になり⁵⁻⁹⁾、耐熱・耐酸性に優れ、ゼーベック係数が大きく、抵抗率が小さいという特徴を持つ⁵⁾。 p 型と n 型 FeSi₂ を直接接合した熱発電素子は高温の大気中で使用でき、災害時の照明兼用情報受信機やガス灯のガス流量制御装置などの小電源として現在利用されている¹⁰⁾。

FeSi₂ の溶製材は多孔質で亀裂が多く非常に脆いため、熱発電素子の作製には粉末冶金法によって強度を高めた焼結体が用いられている。冷間プレス焼結法は、より複雑な形状の p - n 熱電素子を一体成形でき、作業工程の単純化や歩留まりが高いという特徴がある。しかしながら、この製造法における焼結条件や半導体相を生成するための熱処理条件については報告されているが^{4,11,12)}、出発粉末粒径の違いによる焼結体の結晶粒径と熱電特性の関係についての詳細は明らかでな

く、この製造法を確立する上での系統的研究は十分に行われていなかった。

本研究では FeSi₂ 熱発電素子の実用化に立脚し、冷間プレス焼結法における実用組成を持つ FeSi₂ の出発粉末粒径と焼結体の結晶粒径との関係および結晶粒径と熱電特性の関係を明らかにし、最適な出発粉末粒径を見いだすことを目的とした。

2. 実 験 方 法

β -FeSi₂ は構造敏感性でないため、低純度の原料を用いても十分な熱電性能^{5,12)}が得られるので本実験では実用性を考慮し、安価な工業用純度の鉄(純度 99%以上)、金属シリコン(純度 98%以上)、マンガン(純度 99.3%以上)とコバルト(純度 99.5%以上)を使用した。マンガンとコバルトの添加量は大きな熱起電力が得られる p 型と n 型の組み合わせとなるように、それぞれ Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂ と Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ とした⁵⁾。また、本実験における粉末工程(特にボールミル)では鉄が混入することが報告されている¹³⁾。本実験で用いたボールミル条件(ポットの内容量が $0.64 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 、ボールは 6, 13 および 16 mm で各 0.7, 0.5 および 1.4 kg、粉末量

は 200 g)におけるボールミル運転時間と平均粉末粒径および鉄混入量の関係を Fig. 1 に示す. 鉄混入量はボールミル時間の増加に伴って直線的に増加している. したがって, 各ボールミル運転時間による鉄の混入量を考慮し, 本実験ではボールミル後の出発粉末試料における組成が化学量論組成となるように出発組成においてシリコン量を調整している.

シリコン量を調整した希望出発組成となるように原料を秤量し, 高周波溶解炉で真空溶解することで溶製材を得た. 得られた溶製材をスタンプミルで 32 メッシュ以下に粉碎し, さらに鉄製のボールミルを用いて運転時間がそれぞれ 20 h, 30 h, 50 h, 70 h, 100 h の粉末を出発粉末とした. これら出発粉末の平均粒径は空気透過法 (Fischer's Sub-Siever Sizer) により測定した.

これらの出発粉末に結合剤として 4 mass% ポリビニールアルコール水溶液を加えて, 約 0.5 mm の団粒に造粒し, 水分量が 8 mass% になるまで乾燥してからアルミナ乳鉢で碎き, 32 メッシュ以下の造粒粉体にした. この造粒粉体を 294 MPa の圧力で成形し, 6.0 mm × 10.0 mm × 25.0 mm の圧粉体を得た. これらの圧粉体を大気中において 663 K まで予備加熱し, 完全に結合剤を除去した後, 1.33×10^{-1} Pa の真空中で 1433 K, 1.08×10^4 s の真空焼結を行い, 焼結体を得た. 得られた焼結体は完全な半導体相にするための熱処理を 1063 K で 7.2×10^5 s 大気中で行った. 熱処理後の各焼結体は粉末 X 線回折により β -FeSi₂ 単相であることを確認した. 各試料の密度は浮力法 (JIS, Z-2505) により測定し, p 型および n 型試料ともに相対密度比は 94% 以上であった.

焼結後および熱処理後の試料はダイヤモンド・カッターで切断後, エミリー紙研磨およびバフ研磨を行い, 偏光顕微鏡を用いて組織観察した. 結晶粒径の測定は撮影した偏光顕微鏡写真上にランダムな直線を引き, 単位長さあたりの結晶境界と線との交点の個数を数えてコード長さを測定し, 1.5 倍して算出した¹⁴⁾.

抵抗率(ρ)の測定は, dc 法を用いて, ペルチェ熱の影響を避けるため¹⁵⁾に高速・高感度測定が可能な dc デジタルメー

タ(アドバンテス製 TR6515D 型)の低抵抗測定ユニットを用い, 電圧降下測定リード位置は電流電極から十分に離して 4 端子法で測定した.

ゼーベック係数(α)は, 試料の両端子間に 2 K 以内の温度差(ΔT)を与え, 試料の両端に接続した 2 対の銅・コンスタンタン熱電対を用いて温度差範囲内で熱電対の銅側をリード線として数点の熱起電力(E_0)を測定し, E_0 - ΔT 特性の傾きから求めた. これらの測定値は相対ゼーベック係数なので E_0 測定リード線(銅)の絶対ゼーベック係数で補正し, 絶対ゼーベック係数として表した¹⁵⁾. 熱伝導率(κ)は 1×10^{-3} Pa 以下の真空中で測定試料と同一寸法のクロメル($\kappa = 18.3$ WK⁻¹m⁻¹)を標準試料として用い, 静的比較法で行った¹⁶⁾. 試料の両端に 800 K 以内の ΔT を与えたときの測定は, 試料の一端を小型ヒータで加熱し, 他端を銅管にハンダ付けして水冷することによって ΔT を与え, 両端に接続した 2 対の白金-13%ロジウム熱電対により, E_0 および平均の抵抗率(r_e)を測定し, 有効な最大出力(P_{ef})は $E_0^2(4r_e)^{-1}$ から求めた.

3. 実験結果および考察

3.1 出発粉末粒径と結晶粒径

Fig. 2 と Fig. 3 に代表的な焼結後と熱処理後試料の偏光顕微鏡写真を示す. これら偏光微細組織に見られるように, 結晶粒はボールミル時間に伴って小さくなっている. また, 焼結後に比べて熱処理後の試料では結晶粒が大きく, 不鮮明になっている. これは包析反応(ϵ 相 + α 相 $\rightarrow$ β 相)により β 相単相になったためで, 出発粉末粒径が小さいほど顕著であ

Fig. 1 Effect of ball-milling duration on the mean powder size and the amount of added Fe for 200 g powders.

Fig. 2 Microstructures of sintered and annealed for p-type Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂. (a): sintered P1, (b): annealed P1, (c): sintered P5, (d): annealed P5.

る.

実験に用いた試料の出発粉末粒径(d), 焼結後(C_s)および熱処理後の平均結晶粒径(C_a)をボールミル時間とともに Table 1 に示す. p 型と n 型 FeSi_2 における d の違いはほとんどなく, $\beta\text{-FeSi}_2$ においては p 型と n 型の区別なくボールミルによる粉碎は同じであることがわかる. また, 運転時間のみによって d を制御できることもわかった.

Mn 添加した p 型 FeSi_2 と Co 添加した n 型 FeSi_2 における粒成長の違いを見るために d と C_s の比(C_s/d)および d と C_a の比(C_a/d)をとって見ると, p 型 FeSi_2 の C_s/d は 3.82~

Fig. 3 Microstructures of sintered and annealed for n -type $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$. (a): sintered N1, (b): annealed N1, (c): sintered N5, (d): annealed N5.

Table 1 Effect of Ball-milling duration on the mean particle sizes for p -type $\text{Fe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Si}_2$ and n -type $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$. Sintering temperature was 1433 K and annealing time was 200 hr at 1073 K.

Composition	Sample number	Ball-mill driving duration (s)	Mean Ball-milled powder size (μm)	Mean Sintered grain size (μm)	Mean Annealed grain size (μm)
$\text{Fe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Si}_2$	P1	1200	2.21	10.6	24.0
	P2	1800	1.70	9.0	21.2
	P3	3000	1.32	7.4	17.1
	P4	4200	1.26	5.4	14.1
	P5	6000	1.10	4.2	11.6
$\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$	N1	1200	2.12	7.7	10.0
	N2	1800	1.62	6.6	9.0
	N3	3000	1.42	5.4	8.2
	N4	4200	1.29	4.1	7.8
	N5	6000	1.10	3.7	7.1

5.61 であり, n 型 FeSi_2 は 3.18~4.07 であった. 焼結による粒成長は p 型と n 型 FeSi_2 では約 1.32 倍の違いがある. しかし, C_a/d は p 型 FeSi_2 で 10.55~12.95, n 型 FeSi_2 で 4.72~6.45 であり, 熱処理による粒成長は非常に大きいことがわかる. また, p 型 FeSi_2 の C_a/d は n 型 FeSi_2 の約 2.03 倍も大きく, p 型 FeSi_2 は n 型 FeSi_2 に比べて粒成長しやすいことがわかった. これは Mn 添加による FeSi_2 の融点の低下が Co 添加の場合よりも大きいためと考えられる^{17,18)}.

C_a/C_s は p 型と n 型 FeSi_2 ともに d の減少に伴って, 小さくなっている. これは熱処理による包析反応が焼結体では粒界拡散により生じており, 単位体積あたりの粒界面積の大きいほど拡散速度が速くなるためと考えられる.

3.2 熱電特性と結晶粒径

p 型 $\text{Fe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Si}_2$ と n 型 $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ の室温におけるゼーベック係数(α)および抵抗率(ρ)と C_a の関係を Fig. 4 と Fig. 5 に示す.

p 型 $\text{Fe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Si}_2$ における α は $11.65 \mu\text{m}$ で $476 \mu\text{V/K}$ であるが C_a の増加に伴って $24 \mu\text{m}$ で $525 \mu\text{V/K}$ と増加した. また, ρ も α と同様に 1.433 から 1.660 $\text{m}\Omega\text{m}$ まで増加している.

一方, n 型 $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ の α は C_a に無関係で約 $-380 \mu\text{V/K}$ 一定であった. しかし, ρ は C_a の増加に伴って $7.1 \mu\text{m}$ の $0.525 \text{m}\Omega\text{m}$ から $10.0 \mu\text{m}$ の $0.433 \text{m}\Omega\text{m}$ と減少した.

α および ρ はキャリア濃度(n_H)とホール移動度(μ_H)によって次式のように表すことが出来る¹⁹⁾.

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left[(r+2) + \ln \left\{ \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{h^3 n_H} \right\} \right] \quad (1)$$

$$\rho = \frac{1}{n_H e \mu_H} \quad (2)$$

ここで k_B はボルツマン定数, e は単位電荷, r は散乱係数, m^* は有効質量, h はプランク定数である. 式(1), (2)は n_H の増加に伴って α および ρ は減少することを示唆して

Fig. 4 Crystal grain size dependence of Seebeck coefficient and electrical resistivity for p -type $\text{Fe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Si}_2$ at room temperature.

Fig. 5 Crystal grain size dependence of Seebeck coefficient and electrical resistivity for *n*-type Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ at room temperature.

Fig. 7 Crystal grain size dependence of carrier mobility for *p*-type Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂ and *n*-type Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ at room temperature.

Fig. 6 Crystal grain size dependence of carrier concentration for *p*-type Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂ and *n*-type Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ at room temperature.

おり, *p* 型 Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂ における α と ρ の変化は C_a の増加に伴う n_H の減少によると考えられる. しかし, *n* 型 Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ における ρ の変化は n_H の変化によると考えられるが, α は変化しないことから n_H のみの変化では説明できない.

そこで *p* 型 Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂ と *n* 型 Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ における室温のホール係数測定を行い, ホール濃度 (n_H) およびホール移動度 (μ_H) を求め, n_H と C_a の関係を Fig. 6 に, μ_H と C_a の関係を Fig. 7 に示す.

p 型 Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂ における n_H は C_a の増加に伴い $5.00 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ (11.6 μm) から $3.85 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ (24.0 μm) まで直

線的に減少する. *n* 型 Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ の n_H は, *p* 型とは逆に C_a の増加に伴って $1.41 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ (7.1 μm) から $1.73 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ (10.0 μm) と増加している.

しかし, μ_H は *p* 型 Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂ は約 $9.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, *n* 型 Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ では約 $0.84 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 一定で, *p* 型および *n* 型試料ともに C_a 依存性を示さない.

一般に半導体の結晶粒界においてはダングリングボンドによる空格子点が多数存在する. その空格子点は電子を捕獲するために, 結晶粒界はアクセタのように振る舞うことで, この n_H の変化は説明できる^{20,21)}. すなわち, 結晶粒径の減少に伴って, 粒界が増加し, *p* 型試料では正孔濃度が増加する. また, *n* 型試料もこの空格子点すなわちアクセタにより正孔濃度が増加し, 正孔と電子の補償が生じるために電子濃度は減少すると考えられる.

FeSi₂ における n_H の結晶粒径依存性は ρ とよく一致しており, μ_H が変化しないことから, 式(2)より ρ の結晶粒径依存性は n_H の影響のみであることがわかった. *n* 型試料における n_H は 10^{26} 程度と非常に大きいので, キャリアが縮退していると考えられる. このため *n* 型試料における α は, 金属と同様に n_H の増加による大きな変化が生じず一定値を示したと言える. 一方, *p* 型試料における n_H は 10^{24} 程度であるためにキャリアはまだ非縮退状態にあり, n_H の変化が効果的に働いたためと考えられる.

次に *p* 型 Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂ と *n* 型 Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ の室温における熱伝導率 (κ) および性能指数 ($Z = \alpha^2 \rho^{-1} \kappa^{-1}$) と C_a の関係を Fig. 8 と Fig. 9 に示す.

Fig. 8 に示すように *p* 型 Fe_{0.93}Mn_{0.07}Si₂ の室温における κ は C_a の増加に伴って直線的に 13.2 から 15.2 W/Km まで増加した. また, Fig. 9 に示した *n* 型 Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ の κ も C_a の増加に伴って 8.7 から 11.8 W/Km と増加している.

κ は一般に次式のようにフォノン成分 (κ_L) とキャリア成分 (κ_c) の和として

Fig. 8 Crystal grain size dependence of thermal conductivity and figure of merit for *p*-type $\text{Fe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Si}_2$ at room temperature.

Fig. 10 Crystal grain size dependence of thermoelectric motive force and effective maximum power for *p*-type $\text{Fe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Si}_2$ at temperature difference 800 K.

Fig. 9 Crystal grain size dependence of thermal conductivity and figure of merit for *n*-type $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ at room temperature.

Fig. 11 Crystal grain size dependence of thermoelectric motive force and effective maximum power for *n*-type $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ at temperature difference 800 K.

$$\kappa = \kappa_L + \kappa_c \quad (3)$$

と表される¹⁶⁾.

また、 κ_c は Wiedeman-Franz 則により

$$\kappa_c = \frac{LT}{\rho} \quad (4)$$

と表せる．ここで L はローレンツ数で、本実験では金属と同じ $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$ を用いて κ_c を求めた．例えば、*p* 型 $\text{Fe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Si}_2$ における κ_c は $11.6 \mu\text{m}$ で $0.005 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$ 、*n* 型 $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ の κ_c は $7.1 \mu\text{m}$ で $0.014 \text{ WK}^{-1} \text{ m}^{-1}$ と非常に小さい． FeSi_2 の κ_c は κ_L の約 $1/1000$ である．このことから、 FeSi_2 における κ は格子伝導が支配的であることがわかった．したがって、Mn 添加 FeSi_2 に比べて Co 添加 FeSi_2 の κ が小さくなっているのは Fe 原子と置換する添加元素 (Mn, Co) の原子量の違いと、原子半径の違い

による結晶歪み場の差がフォノンの散乱に影響して生じていることがわかった．また、 κ の結晶粒径依存性は結晶粒界によるフォノン散乱の影響であることがわかった．

この結果、 FeSi_2 では結晶粒径を小さくし、結晶粒界を増加させることで、熱伝導率の低減が容易にできることがわかった．

これまでに測定した室温における α , ρ および κ を用いて性能指数 $Z (= \alpha^2 \rho^{-1} \kappa^{-1})$ を求めた．*p* 型 $\text{Fe}_{0.93}\text{Mn}_{0.07}\text{Si}_2$ における Z は C_a に伴って減少している．これは α , ρ および κ はともに C_a の増加に伴って大きくなっているが、特に ρ および κ の増加が大きく影響している．また、*n* 型 $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ の Z も *p* 型と同様に減少を示した．*n* 型試料では α がほぼ一定であるので、 ρ の減少よりも κ の増加による影

響が大きいと考えられる。

この結果、室温においては p 型および n 型試料ともに本実験における結晶粒径の範囲内では結晶粒径の小さいほど性能指数が良いことがわかった。

しかし、室温における性能指数だけでは実際に使用するときの実用性能はわからない。そこで実用性能を知るために p 型および n 型試料に温度差 800 K を与えたときの熱起電力 (E_0) および平均の抵抗率 (r_e) を測定し、有効な最大出力 (P_{ef}) を求めた。それぞれの E_0 と P_{ef} の結果を Fig. 10 および Fig. 11 に示す。

Fig. 10 に示すように p 型試料における E_0 は 11.65 μm で最小値 239.4 mV を示し、14.4 μm で最大値 260.5 mV を取り、それ以上では約 257 mV で一定となった。また Fig. 11 に示す n 型試料の E_0 も p 型試料と同じ傾向を示し、7.09 μm で最小値 219.5 mV を示し、8.2 μm で最大値 229.9 mV を示した。

P_{ef} は p 型試料では C_a の増加に伴って 67.1 から 55.2 Wm^{-1} と減少した。この P_{ef} の結晶粒径依存性は室温の Z とよく一致している。しかし、n 型試料の P_{ef} は C_a の増加に伴って 59.2 から 76.5 Wm^{-1} と増加し、室温における Z と逆の結果となった。これは n 型試料における α , ρ および κ の温度依存性^{7,13)}が大きく影響しており、かつ試料中での温度勾配も大きく影響していると考えられる。

この結果、高い P_{ef} を示す結晶粒径は p 型試料では C_a が最も小さい 11.65 μm で、n 型試料では C_a が最も大きい 10.0 μm であることがわかった。すなわち、冷間プレス焼結法で FeSi₂ の p-n 一体素子を作製するときには出発粉末粒径が p 型試料では 1.10 μm , n 型試料では 2.12 μm を用いることで高性能な素子が得られることがわかった。

4. 結 論

Mn および Co を添加した β -FeSi₂ 焼結体を冷間プレス焼結法により作製し、熱電特性に及ぼす結晶粒径の影響を調べ、以下の結論を得た。

- (1) Mn 添加した p 型 FeSi₂ は Co 添加した n 型 FeSi₂ に比べて約 2 倍も粒成長しやすい。
- (2) 結晶粒界はアクセプタとして働き、正孔濃度を増加させる。
- (3) ゼーベック係数と抵抗率はキャリア濃度に依存するた

め、p 型 FeSi₂ では結晶粒径の増加に伴って増加し、n 型 FeSi₂ は結晶粒径の増加に伴って減少する。

(4) FeSi₂ の熱伝導率はフォノン成分が主であり、結晶粒径の減少に伴って、結晶粒界によるフォノン散乱が増加するため p 型 FeSi₂ と n 型 FeSi₂ ともに減少する。

(5) 冷間プレス焼結法において FeSi₂ の熱電性能の高い熱電素子となる出発粉末粒径は p 型で 1.10 μm , n 型で 2.12 μm であることがわかった。

文 献

- 1) Y. Makita and Y. Tagami: J. Mat. Sci. Soc. Japan **37**(2000) 1-1.
- 2) I. Nishida: Phys. Rev. **B7**(1971) 2710-2713.
- 3) T. Kojima: Phys. Status Solidi **111**(1989) 233-242.
- 4) T. Kojima, M. Sakata and I. Nishida: J. Less-Common Met. **162**(1990) 39-49.
- 5) I. A. Nishida: *Thermoelectrics —Principles and Applications—*, ed. by M. Sakata (Realize Inc., Tokyo, 2001) pp. 199-209.
- 6) Y. Isoda, Y. Shinohara, Y. Imai and I. A. Nishida: T. IEE Japan **116-A**(1996) 212-217.
- 7) S. Kimura, H. Kaibe, Y. Isoda and I. Nishida: J. Mat. Sci. Soc. Japan **27**(1990) 226-230.
- 8) Y. Isoda, Y. Shinohara, Y. Imai, I. A. Nishida and O. Ohashi: J. Japan Inst. Metals **63**(1999) 391-396.
- 9) Y. Isoda, I. A. Nishida and O. Ohashi: J. Japan Inst. Metals **63**(1999) 1372-1376.
- 10) Y. Nakamura: *Thermoelectrics —Principles and Applications—*, (Realize Inc., Tokyo, 2001) pp. 449-452.
- 11) T. Kojima, M. Okamoto and I. Nishida: Proc. 5th Int. Conf. On Thermoelectric Energy Conv., (Inter. Thermoelectric Soc., 1984) pp. 56-61.
- 12) H. Kaibe, E. Ohta, M. Sakata, Y. Isoda and I. Nishida: J. Mat. Sci. Soc. Japan **25**(1988) 149-157.
- 13) Y. Isoda, T. Ohkoshi, I. Nishida and H. Kaibe: J. Mat. Sci. Soc. Japan **25**(1989) 311-319.
- 14) R. L. Coble: J. Appl. Phys. **32**(1961) 793-799.
- 15) I. A. Nishida: *Thermoelectrics —Principles and Applications—*, ed. by M. Sakata (Realize Inc., Tokyo, 2001) pp. 297-312.
- 16) Y. Shinohara: *Thermoelectrics —Principles and Applications—*, ed. by M. Sakata (Realize Inc., Tokyo, 2001) pp. 313-325.
- 17) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, (ASM International, Materials Park, 1995) pp. 8316-8325.
- 18) P. Villars, A. Prince and H. Okamoto: *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, (ASM International, Materials Park, 1995) pp. 10425-10438.
- 19) I. A. Nishida and I. J. Ohsugi: *Thermoelectrics —Principles and Applications—*, ed. by M. Sakata (Realize Inc., Tokyo, 2001) pp. 39-82.
- 20) J. N. Hobstetter: *Semiconductors*, ed. by N. B. Hannay (Reinhold Publishing co., New York, 1959) pp. 508-540.
- 21) W. E. Taylor, N. H. Odell and H. Y. Fan: Phys. Rev. **88**(1952) 867-875.