New approach to skutterudites and related materials

スキテルダイト系熱電材料の研究状況

Kakuei MATSUBARA

Science University of Tokyo in Yamaguchi, 1-1-1 Daigaku-dori, Onoda, Yamaguchi, 756 JAPAN

TEL: 81-836-88-4541 FAX: 81-836-88-4541 e-mail: matubara@ke.yama.sut.ac.jp

(Received 16, September 1997 Accepted 24, December 1997)

A new class of thermoelectric materials, skutterudites and filled skutterudites, has become a topic because the materials have a dimensionless thermoelectric figure of merit ZT of 1 at 800K. Skutterudites are binary semiconducting compounds with the general formula MX_3 (where M is Co, Rh, Ir; and X is P, As, Sb). Within these materials, the three isothermal antimonides such as $IrSb_3$, $RhSb_3$, and $CoSb_3$ exhibit excellent electronic transport properties, including a high value of the hole mobility ($8000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$). For example, p -type $CoSb_3$ has a hole mobility value of $3000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at room temperature, and ZT of Pd/Pt-doped $CoSb_3$ is 0.85.

Filled skutterudite alloys with the general formula of RM'_4X_{12} , where R is La, Ce, Pr, Nd or Eu and M' is Fe, Ru or Os, are particularly interesting, because formally they are isoelectric (that is, have the same number of valence electrons per unit cell) with the binary skutterudites such as $CoSb_3$. Relative to $CoSb_3$, the filled skutterudites exhibit a remarkable factor-of-ten decrease in the lattice thermal conductivity, which reaches a value at room temperature equal to that of vitreous silica (SiO_2). This is believed to be due to the "rattling" effect of the rare earth atoms that scatters the heat-carrying phonons. For example, $CeFe_3CoSb_{12}$ or $LaFe_3CoSb_{12}$ has a low lattice thermal conductivity value of about 0.015 W/cmK at near room temperature.

Keywords: skutterudite, filled skutterudite, electronic structure, "rattling" effects, electrical conductivity, Hall mobility, Seebeck coefficient, thermal conductivity, thermoelectric figure of merit

I. INTRODUCTION

最近、スキテルダイト(skutterudite)構造をもつ MX_3 化合物(M = Co, Rh, Ir; X = P, As, Sb)、これと似た電子構造をもつ RM'_4X_{12} 化合物(R = La, Ce, Pr, Nd, Eu; M' = Fe, Ru, Os)が新しい熱電材料として注目されている。スキテルダイトの語源はノルウェーの地名スキテルド(skutterud)で産出される鉱物 $CoAs_3$ からきている。

1956年、 MX_3 系化合物に代表される $CoSb_3$ についての最初の報告がL.D.Dudkinら^{1,2}によってなされた。その後、1993年、ジェット推進研究所(JPL)のT.Caillatら³⁻⁶は $CoSb_3$ と同じ結晶構造をもつ $IrSb_3$ 、 $RhSb_3$ の熱電気的特性について報告している。 $CoSb_3$ 、 $RhSb_3$ 、 $IrSb_3$ は、特有のバンド構造とキャリアの輸送特性をもつ p 型半導体で、正孔移動度が室温で $2000 \sim 8000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と大きいことが特徴である。⁷⁻¹¹一方、 RM'_4X_{12} 系構造をもつフィルド・スキテルダイト(filled skutterudite)には $CeFe_3CoSb_{12}$ 、 $LaFe_3CoSb_{12}$ がある。この材料についての最初の報告が、1977年、W.Jeitschko、D.Braunら¹²によってなされた。その後、これらの新材料の熱電気的特性についての報告がB.C.Salesら^{13,14}によってなされている。この材料は、単位

格子(unit cell)中にあるR-イオンがサブ格子中をを飛び跳ねる、いわゆるR-イオンの"rattling"効果、によって格子熱伝導率が非常に低いのが特徴である。これらの性質が熱電材料として優位な条件となっている。理論的には、これまでの最良の熱電材料として知られる Bi_2Te_3 を超える"熱電性能"が発現できると期待されている。

ここでは、 MX_3 系のスキテルダイト化合物として $CoSb_3$ 、 $RhSb_3$ 、 $IrSb_3$ 化合物、また RM'_4X_{12} 系のフィルド・スキテルダイト化合物として $CeFe_3CoSb_{12}$ 、 $LaFe_3CoSb_{12}$ をとりあげ、これらの材料の電子構造、Hall移動度、電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導率などの面から先進的な熱電材料としての可能性を探る。

II. CRYSTAL AND ELECTRONIC STRUCTURES OF SKUTTERUDITE COMPOUNDS

MX_3 系スキテルダイト化合物は、空間群が $Im\bar{3}$ 型 $CoAs_3$ に代表される結晶系に属しており、単位格子にM原子が8個、X原子が24個、計32個の原子を含む立方格子である。¹⁵単位格子中にX原子がつくる6つの4員環(リング)を含み、これらが互いに直行している。また、残り2つのサ

FIG. 1. (a) Unit cell and (b) electronic structure model for skutterudite CoSb₃ (Ref. 15).

ブ格子は“空”である特異なバンド状態をつくっている。

一例として、CoSb₃の結晶構造をFig.1(a)に示す。Figure 1(b)は、この物質の電子構造モデルである。¹⁵ Sb原子とCo原子の共有結合によって形成される幅広い σ_{a-m} バンド（添字のaは陰イオン、mは金属イオン）と、反結合性バンドによって形成される σ_{a-a}^* バンドとの間にバンドギャップができる。最近、LAPW (linearized augmented plane wave) 法を用いたIrSb₃、CoSb₃、CoAs₃についてのバンド計算の結果がD.J.Singhら¹⁶によって報告されている。この結果によると、フェルミ準位のまわりにシュドギャップ (pseudogap) があり、価電子帯と伝導帯とがΓ点（ブリュアン帯の中心）で直接遷移型の狭いギャップを形成している。高いキャリア移動度はこの特異なバンド構造に起因していると言われている。また、 k -空間（運動量空間）での価電子帯の広がり直線的であり、これはパラボリックな価電子帯構造をもつSi、GaAsと著しく異なる点である。

一方、RM₄X₁₂構造をもつフィルド・スクテルライトは、MX₃と同様に立方格子であり、単位セル中の2つの空の格子サイトにR原子（希土類）を含んでいる。LaFe₃CoSb₁₂、CeFe₃CoSb₁₂がその代表的な化合物である。この化合物は、La、Ceなどのイオン半径の大きい希土類原子の“rattling”効果で、フォノン（格子振動）が抑制されることがX線回折¹⁷と中性子線回折実験¹⁸によって明らかにされている。

III. ELECTRICAL AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MX₃ COMPOUNDS

MX₃化合物の合成法には、これまでSb過剰溶液での傾斜凝固法 (gradient freeze method)、^{6,8,9} アークメルト法、¹⁹

FIG. 2. Hall mobility as a function of temperature for p -CoSb₃ and n -Co_{1-x}Pd_xSb₃ polycrystalline samples (Refs. 21, 22, 24, and 25).

²⁰ ホットプレス法²¹⁻²³など、種々の手法が試みられている。例えば、CoSb₃の場合、Co-Sb相線図上での固溶領域は狭いが、これらのいずれの手法でも再現性よく化合物が作れる。

ここでは、参考までに、筆者らが行っているCoSb₃化合物の合成法について説明する。原料のCoは純度が(1) 99.87%、(2) 99.92%、(3) 99.998%の3種類の粉体を使用している。Coの主な不純物はNiであり、それぞれ(1) 450ppm Ni、(2) 230ppm Ni、(3) Ni-freeである。また、原料のSbには高純度(6N)を用いている。原料粉末を化学量論的組成(CoSb₃)より僅かにSb過剰に秤量して混合し、これを石英チューブに真空封入して600℃、48時間固相反応させている。これを平均粒径で約90μmまで粉砕した後、ホットプレスにより焼結する。ホットプレスの条件は、プレス圧力60MPaで750℃、約4時間である。得られた焼結体の焼結密度はCoSb₃の理論密度の約85~95%である。

作製したCoSb₃焼結体のHall移動度の温度特性をFig.2に示す。^{21,22} 室温の正孔移動度の値は約1800cm²/Vsが得られている。図には、比較のために傾斜凝固法とSb過剰溶液中で析出させた2つの p -CoSb₃単結晶^{7,8}の値を実線で示してある。また、Bi₂Te₃系材料の移動度の値も比較のため示してある。^{24,25}

CoSb₃焼結体のHall移動度、電気伝導度、伝導タイプとゼーベック係数の値は、原料として用いるCoの純度によって大きく変わる。この理由として主に(1) Co原料中のNi不純物がドナー・ドーパントとして作用する、(2) 電子と正孔の有効質量が大きく異なる（したがって、移動度比が大き

FIG. 3. Electrical conductivity as a function of inverse temperature for p -CoSb₃, n -Co_{1-x}Pd_xSb₃, and n -Co_{1-x}(PdPt)_xSb₃ polycrystalline samples (Refs. 21, 22, 24, and 25).

い) が挙げられる。例えば、Coの純度が99.87%[試料(1)]の焼結体では n -型伝導を示し、電子移動度 $\mu_e \sim 70 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。これに対して、99.92%[試料(2)]のCoを使用した場合には p -型で正孔移動度 $\mu_h \sim 400 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。また、99.998%[試料(3)]の高純度Coを用いた場合には p -型で $\mu_h \sim 1800 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ である。この値は単結晶の結果とほぼ同じである。

Hall移動度の温度特性から、キャリアの散乱機構については次のように解釈できる。まず、2つの単結晶試料の場合では、室温以下での正孔移動度の温度依存性に大きな相違がある。傾斜凝固法で作製したJPLの p -CoSb₃単結晶の場合、低温領域からの温度上昇で正孔移動度は音響フォノン散乱 ($\mu \propto T^{-3/2}$) により減少している。これに対して、Sb過剰メルトから育成したロスアラモス国立研究所グループの単結晶の場合、近似的に $\mu \propto T^{3/2}$ に従って移動度が増加しており、キャリアの散乱機構が前者と明らかに異なっている。同様の結果が、CoSb₃ 焼結体についても言える。すなわち、高純度Coを用いた試料(3)は、JPLの単結晶と同様の温度依存性を示している。これに対して、Niを不純物として含む試料(1)、(2)の場合は、正の温度依存性を示している。この $\mu \propto T^{3/2}$ の依存性はイオン化不純物散乱が支配的である場合に対応している。このことを考慮すると、不純物としてのNi³⁺イオンによる散乱や結晶粒界での散乱に起因していると考えられる。これらの散乱機構については、現在詳しく検討中である。

高純度 p -CoSb₃ [試料(3)]、 n -Co_{1-x}Pd_xSb₃ ($x=0.03, 0.05$) および n -Co_{1-x}(PdPt)_xSb₃ ($x=0.1$) の焼結体の電気伝導度 σ の温度特性をFig.3に示す。^{21, 22} 比較のために、最良の熱電材料である p -(Bi, Sb)₂Te₃、 n -Bi₂(Te, Se)₃の結果も示してある。^{24, 25} Hall係数から求めた p -CoSb₃の正孔濃度 ($1/qR_H$) は約 10^{18} cm^{-3} の桁であり、 n -Co_{1-x}Pd_xSb₃ ($x=0.03, 0.05$)の電子濃度は約 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であった。ま

FIG. 4. Thermal conductivity as a function of temperature for skutterudite MSb₃ (M: Co, Rh, Ir) and Pd/Pt-substituted CoSb₃ (Refs. 22, and 24-26).

た、 n -Co_{1-x}(PdPt)_xSb₃ ($x=0.1$)の電子濃度は約 $4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ であり、PdとPtの2元素置換により高い電子濃度が得られている。これらの試料の室温での σ は、 p -CoSb₃および n -Co_{1-x}Pd_xSb₃で約700S/cmであり、 n -Co_{1-x}(PdPt)_xSb₃では約2000S/cmである。この値はBi₂Te₃系材料とほぼ同程度である。

高純度Coを原料として用いた p -CoSb₃焼結体[試料(3)]のゼーベック係数 S は、約550Kで $S \sim 200 \mu\text{V/K}$ である。一方、Co原子の一部をPdで置換した n -Co_{1-x}Pd_xSb₃ ($x=0.03, 0.05$)焼結体のゼーベック係数は、500~800Kの温度領域で $S \sim 250 \mu\text{V/K}$ である。また、 n -Co_{1-x}(PdPt)_xSb₃ ($x=0.1$)焼結体の場合、500~800Kの温度領域で $S \sim 200 \mu\text{V/K}$ である。いずれの材料も、300K(室温)から約800Kの広い温度領域にわたって熱電能は大きい。

p -CoSb₃、RhSb₃、IrSb₃などのスキテルダイト化合物の熱伝導率 κ の温度特性をBi₂Te₃系熱電材料と比較してFig.4に示す。^{22, 24-26} これらのMX₃系材料の室温における熱伝導率は0.1W/cmKのオーダーである。この値はBi₂Te₃系材料の0.015W/cmK(室温)に比べると6~10倍は高い。一方、 n -Co_{1-x}Pd_xSb₃ ($x=0.03$) および n -Co_{1-x}(PdPt)_xSb₃ ($x=0.1$)では室温の熱伝導率はそれぞれ0.07および0.05W/cmKである。Co原子の一部をPdやPtで置換すると、熱伝導率が大きく減少する。この熱伝導率の減少は、元素置換によってキャリア濃度が高くなるとフォノンのキャリアによる散乱が増加する効果、並びに一種の混晶効果(合金散乱)によっていると考えられる。

n -Co_{1-x}(PdPt)_xSb₃ ($x=0.1$)の無次元性能指数 ZT を評価す

FIG. 5. (A) Electrical resistivity and (B) Seebeck coefficient vs. temperature for $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ (Ref. 14).

ると、800K付近で最大値0.85であった。この材料の熱伝導率は Bi_2Te_3 系材料に比べるとまだ3倍程度高い。したがって、熱伝導率の低減がこの材料の最大の課題である。

IV. ELECTRICAL AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ AND $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$

B.C.Salesら¹⁴によると、 $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ と $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ の化合物は、以下の方法で作製している。まず、高純度の原料を化学量論的組成で秤量し、カーボンコートした石英管中に真空封入した後、1000~1100℃で24-28時間かけて熔融する。希土類元素は電界研磨処理した99.99%純度のロッドを用いており、酸化しないようにHe-ドライボックス中で石英管内に加えている。石英管を炉から高温のまま取り出し水中急冷した後、700℃で数日間熱処理している。このインゴットをボールミルで粉碎し、ホットプレスする。この手法により、理論密度の75~95%の密度の単一相の多結晶体が得られている。これらの化合物の格子定数は、Coの置換濃度 x に対して直線的である。しかし、Coの置換量が増え、R-サイトからCeやLaが排斥されることがX線回折測定結果により明らかにされている。

Figure 5(A),(B)は、 $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ の抵抗率 ρ とゼーベック係数 S についてのB.C.Salesら¹⁴の結果である。CoはFeより3d-電子が1個多い。その結果、CoがFeと置換すると価電子帯中の正孔が埋まりキャリア濃度が減少するので、抵抗率とゼーベック係数は共に増加している。組成 $x=2.5$ 付

FIG. 6. Lattice thermal conductivity vs. temperature for $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ and $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (Ref. 14).

FIG. 7. Dimensionless figure of merit ZT vs. temperature for $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ and $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (Ref. 28).

近²⁷で CoSb_3 と同じ価電子数になり、半導体的な挙動を示し、バンドギャップは $E_g \sim 0.4\text{eV}$ である。

Figure 6は、 $\text{LaFe}_3\text{CoSb}_{12}$ と $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$ の300K(室温)以下の格子熱伝導率 κ_L の温度特性である。¹⁴ また、比較のために $n\text{-Co}_{0.9}(\text{PdPt})_{0.1}\text{Sb}_3$ の結果も示してある。これらの化合物の κ_L はLa, Ceイオンの“rattling”効果によって CoSb_3 と比べて約1ケタ低く、非晶質シリカ(SiO_2)の室温での値に近いことがわかる。この材料系での κ_L の理論的最小値($\kappa_{\min}$)は $3 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{W/cmK}$ である。²⁸ 実験値はこれより3~4倍は高いが、理論的には $\kappa_{\min}$ にまで低減できるはずである。

これらの材料の無次元性能指数 ZT の実測値をFig.7に示す。²⁸ 図中の実線は、単一のパラボリックなバンドと音響フォノン散乱を仮定して、室温でのキャリア濃度の測定値を用いてモデル計算した値を示す。²⁸ また図中には、比較のために $n\text{-Co}_{0.9}(\text{PdPt})_{0.1}\text{Sb}_3$ の実測値も示してある。熱電性能は、これまで報告されている熱電材料の最高値と同等であり、 $\text{RM}'_4\text{X}_{12}$ 系フィルド・スクッテルダイトが優れた熱電

材料となることを強く示唆している。最近、D.J.Singh らは $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ についてバンド構造と輸送特性の理論計算を行い、キャリア濃度や組成を最適化すればさらに熱電性能が向上できると示唆している。²⁹

V. CONCLUDING COMMENTS

新しい熱電材料として、スクッテルダイト MX_3 構造をもつ CoSb_3 系化合物、フィルド・スクッテルダイト $\text{RM}'_4\text{X}_{12}$ の構造をもつ $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ 系化合物をとりあげ、その電子構造、電気的・熱電的特性、性能指数 ZT について述べた。主な成果のポイントを整理すると、以下のことが言える。

(1) スクッテルダイト系では、高純度の Co を原料として用いた $p\text{-CoSb}_3$ の焼結体で約 $1800\text{cm}^2/\text{Vs}$ (室温) の高い正孔移動度が得られており、Co の一部を Pd と Pt で置換した n -型材料で $ZT \sim 0.85$ (800K) が実現できた。この材料の熱伝導率は 0.04 W/cmK (800K) と高い。したがって、熱伝導率の低減が最大の課題である。

(2) 新しい熱電材料としてのフィルド・スクッテルダイト系化合物の魅力は、格子熱伝導率 κ_L が異常に低いことである。 $\text{CeFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{LaFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$ の κ_L の値は、 CoSb_3 の約 $1/10$ である。これらの材料で、 $ZT \sim 0.9\text{--}1.1$ が達成されている。材料の作製条件、組成比、他元素との置換等で最適化すれば、理論計算の結果ではさらに熱電性能が向上する可能性があると言われている。²⁹

これらの結果を総合すると、スクッテルダイト MX_3 系、フィルド・スクッテルダイト $\text{RM}'_4\text{X}_{12}$ 系化合物で、熱電材料の飛躍的な性能アップが期待できる。

REFERENCES

- L.D.Dudkin, Sov. Phys. Solid State Phys., **3**, 216 (1958).
- L.D.Dudkin and N.Kh.Abrikosov, Sov. Phys. Solid State Phys., **1**, 126 (1959).
- T.Caillat, A.Borshchevsky and J.P.Fleurial, in *Proceedings of the 11th International Conference on Thermoelectrics, Arlington, USA, 1992*, edited by K.R.Rao, (The University of Texas at Arlington, Texas, 1992), pp.98-101.
- T.Caillat, A.Borshchevsky and J.P.Fleurial, in *Proceedings of the 12th International Conference on Thermoelectrics, Yokohama, Japan, 1993*, edited by K.Matsuura, (Institute of Electrical Engineers of Japan, Tokyo, 1994), pp.132-136.
- J.-P.Fleurial, T.Caillat, and A.Borshchevsky, in *Proceedings of the 13th International Conference on Thermoelectrics, Kansas, USA, 1994*, edited by B.Mathiprakasham and P.Heenan, (AIP, New York, 1995), pp. 40-44.
- T.Caillat, A.Borshchevsky, and J.-P.Fleurial, in *Proceedings of the 13th International Conference on Thermoelectrics, Kansas, USA, 1994*, edited by B.Mathiprakasham and P.Heenan, (AIP, New York, 1995), pp. 31-34.
- D. Mandrus, A. Migliori, T. W. Darling, M. F. Hundley, E.J.Peterson and J.D.Thompson, Phys. Rev. B, **52**, 4926 (1995).
- D. T. Morelli, T. Caillat, J. -P. Fleurial, A. Borshchevsky, J. Vandersande, B. Chen, and C. Uher, Phys. Rev. B, **51**, 9622 (1995).
- T.Caillat, J. -P. Fleurial, and A. Borshchevsky, J.Crystal Growth, **166**, 722 (1996).
- E.Arushanov, K.Fess, W.Kaefer, Ch.Kloc, and E.Bucher, Phys. Rev. B, **56**, 1911(1997).
- G.A.Slack, and V.G.Tsoukala, J.Appl.Phys., **76**, 1665 (1994).
- W.Jeitschko and D.Braun, Acta Crystallog. B, **33**, 3401 (1977).
- J. W. Sharp, E. C. Jones, R. K. Williams, P. M. Martin, and B.C.Sales, J. Appl. Phys., **78**, 1013 (1995).
- B.C.Sales, D.Mandrus, R.K.Williams, Science, **272**, 1325 (1996).
- J.Ackermann and A.Wold, J.Phys. Chem. Solids, **38**, 1013 (1977).
- D.J.Singh and W.-E.Pickett, Phys. Rev. B, **50**, 11235 (1994).
- D.J.Braun and W.Jeitschko, J.Less Common Met. **72**, 147 (1980).
- B.C.Chakoumakos, B.C.Sales, D.G.Mandrus, unpublished data. [See Science, **272**, 1325 (1996)].
- K.Matsubara, T.Iyanaga, T.Tsubouchi, K. Kishimoto, and T.Koyanagi, in *Proceedings of the 13th International Conference on Thermoelectrics, Kansas, USA, 1994*, edited by B.Mathiprakasham and P.Heenan, (AIP, New York, 1995), pp. 226-229.
- K.Matsubara, T.Iyanaga, T.Tsubouchi, K. Kishimoto, T.Koyanagi, and H.Anno, T.IEE Japan, **116-A**, 268 (1996).
- K. Matsubara, T. Sakakibara, Y. Notohara, H. Anno, H. Shimizu, and T. Koyanagi, in *Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics, Pasadena, USA, 1996*, edited by T.Caillat, A.Borshchevsky, and J.-P.Fleurial, (IEEE, Piscataway NJ, 1996), pp.96-99.
- K.Matsubara, H.Anno, and T.Koyanagi, Materia Japan, **35**, 948 (1996).
- T. Koyanagi, T. Tsubouchi, M. Ohtani, K. Kishimoto, H. Anno, and K. Matsubara, in *Proceedings of the 15th International Conference on Thermoelectrics, Pasadena, USA, 1996*, edited by T.Caillat, A.Borshchevsky, and J.-P.Fleurial,

- (IEEE, Piscataway NJ, 1996), pp.107-111.
- ²⁴ T.Caillat, M.Carle, P.Pierrat, H.Scherrer and S.Scherrer, J. Phys. Chem. Solids, **53**, 1121 (1992).
- ²⁵ H.Scherrer and S.Scherrer, *CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by D.M.Rowe, (CRC Press, New York, 1995), pp.211-237.
- ²⁶ J.-P.Fleurial, T.Caillat, and A.Borshchevsky, in *Proceedings of the 14th International Conference on Thermoelectrics, St.Petersburg, Russia, 1995*, edited by M.V.Vedernikov, M.I.Fedorov, and A.E.Kaliazin, (A.F.Ioffe Physical-Technical Institute, St.Petersburg, Russia, 1995), pp. 231-235.
- ²⁷ The conduction type is expected to change from *p*-type to *n*-type near $x=3$. See the reference : B.Chen, J.-H.Xu, C.Uher, D.T.Morelli, G.P.Meisner, J.-P.Fleurial, T.Caillat, and A.Borshchevsky, Phys. Rev. B, **55**, 1476 (1997).
- ²⁸ G.Mahan, B.Sales, and J.Sharp, Physics Today, **March**, 42 (1997).
- ²⁹ D.J.Singh and I.I.Mazin, Phys.Rev.B, **56**, R1650 (1997).

熱電変換特集