最近の研究

バルク熱電材料のナノ構造化

1. はじめに

世界で生産されるエネルギーの60%以上が,ほぼ「廃熱」 として捨てられている⁽¹⁾.熱電材料は廃熱から電気エネルギ ーを生産できる優れた機能をもつことから,今日のエネルギ ー問題解決のための重要な鍵の一つとして,今後益々重要性 を増すと考えられる.

熱電半導体材料に温度勾配を与えると、図1に示すように 低温度側にキャリアが集まり電位差が生まれる.これがゼー ベック効果である.逆に電流を流すと温度勾配を生む現象は ペルティエ効果と呼ばれる.

熱電材料によるエネルギー変換は、可動部がなくメンテナ ンスを要さないという特徴がある.原子力電池と呼ばれる放 射性同位元素の崩壊熱を熱電材料で電気に換える装置は、宇 宙空間や僻地での発電に利用されてきた.特に木星以遠の太 陽光のエネルギー密度の低い宇宙では代替のきかない技術と して確固たる地位を獲得している⁽²⁾.1977年に打ち上げら れたボイジャー1号、2号は、2013年9月にNASA (National Aeronautics and Space Administration:アメリカ航空 宇宙局)がすでに太陽系外に到達していると発表し⁽³⁾話題と もなった.現在でもなお情報を地球に発信し続けており信頼 性の高さを証明している.また、熱電デバイスは小型であり 静謐に動作するという特徴もあり、この点はペルティエ効果 を利用した小型の冷蔵庫や局部冷却器に生かされている.

熱電変換がエネルギー問題の解決の一助となるためには, 現在捨てられている大量の熱を電気エネルギーとして回収で きるシステムが普及する必要がある.例えば,自動車におけ る廃熱を利用した発電システム⁽⁴⁾,あるいは廃棄物燃焼炉か らの廃熱エネルギー回収への利用⁽⁵⁾などが検討されている. 今後廃熱発電デバイスが広く普及するためには,有害元素を 含まず安価な熱電材料の開発と発電効率の向上という二つの 課題を克服しなければならない.熱電材料の特性向上のため にとられてきた方策の一つがナノ構造化である.本稿では,



池

之*

뜚

Ħ

図1 ゼーベック効果を利用した発電デバイスの作動 原理.

ナノ構造化研究に焦点を当て,熱電変換効率向上のための取り組みの現状を紹介する.

2. ナノ構造化による格子熱伝導率の低減

(1) 研究の位置付け

熱から電気への変換効率の最大値 ζ_{max} は、次式で表される⁽²⁾.

$$\zeta_{\max} = \frac{T_{\rm H} - T_{\rm L}}{T_{\rm H}} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_{\rm L}}{T_{\rm H}}} \tag{(1)}$$

ここで、 $T_{\rm H}$, $T_{\rm L}$ はそれぞれデバイスの高温側、低温側の温 度、 \bar{T} は平均温度(=($T_{\rm H}$ + $T_{\rm L}$)/2)である. Zは熱電性能指 数と呼ばれ、熱電材料のデバイスにおける温度勾配下でのS(ゼーベック係数)、 σ (電気伝導率)、 κ (熱伝導率)の平均値 で表される.

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \tag{2}$$

 ζ_{\max} はZの単調増加関数であるため、変換効率の向上のた

* 茨城大学教授;工学部マテリアル工学科(〒316-8511 日立市中成沢町 4-12-1) Nanostructured Bulk Thermoelectric Materials; Teruyuki Ikeda (Department of Materials Science and Engineering, Ibaraki University, Hitachi)

Keywords: solid state phase transformation, thermal conductivity, nanocomposites, nonequibrium process, interface density 2014年3月12日受理[doi:10.2320/materia.53.307]

めには Zを増大させる必要がある. Zは上式からわかるように材料に依存するため、大きい Zを示す熱電材料の開発が望まれる.式(2)に温度 Tをかけた ZT は無次元量であり無次元性能指数と呼ばれる.現状で高い性能指数をもつ材料では、例えば ZT=1の場合、カルノー効率(式(1)の(T_H – T_L)/ T_H の部分)が0.5(例えば T_H =600 K, T_L =300 K)の条件下で効率は0.11と計算される.熱伝導率 κ は、電子成分 κ_E と格子成分 κ_L の和であるので、 $\kappa = \kappa_E + \kappa_L$ と書ける.ヴィーデマン-フランツ則により、熱伝導率の電子成分 κ_E は電気伝導率 σ と比例関係にあり $\kappa_E = L\sigma T(L$ はローレンツ数)と書ける.これらの関係を使うと、無次元性能指数は

$$ZT = \frac{S^2}{L} \frac{1}{1 + \frac{\kappa_{\rm L}}{\kappa_{\rm F}}} \tag{(3)}$$

と整理することができる⁽⁶⁾. ローレンツ数は自由電子近似で 2.44×10⁻⁸ W Ω K⁻² であり,実際の物質ではこれと異なるも のの大きくは違わない. したがって, *ZT* を大きくするに は,大きなゼーベック係数*S*を与えるバンド構造を有する 物質において, κ_L/κ_E ができるだけ小さいことが求められ る⁽⁶⁾. この理由により,大別すると大きなゼーベック係数あ るいは大きなキャリア易動度を得るための研究と,格子熱伝 導率を低減させる研究が行われてきた. なお,これまで熱電 性能指数を温度勾配下での平均値と定義したが,*S*, σ , κ は いずれも温度の関数であり,材料の研究においては温度の関 数としての熱電性能指数を用いるより詳細な議論がなされる ことが多い. ここでは,デバイスの熱電性能指数*Z*と区別 し,小文字の*z*を用い*z*=*S²\sigma/\kappa(S, \sigma, \kappaは温度の関数)⁽⁷⁾と 定義する.*

$$\kappa_{\rm L} = \frac{1}{3} \int_0^{\omega_{\rm max}} C_{\rm s}(\omega) v_{\rm g}(\omega)^2 \tau(\omega) \,\mathrm{d}\omega \qquad (4)$$

である⁽⁸⁾. ただし、上式で C_{s} は C_{s} d ω の形で比熱の次元を 持つように角振動数ごとに分けられたスペクトル量である.

格子モル比熱はデュロン=プティの法則により高温で 3R (Rは気体定数)に近づく.熱発電用のデバイスに用いる熱電 材料はデバイ温度以上で用いられることが多く,3Rに近い モル比熱をもつ.したがって,式(4)中の比熱を操作する のは難しい.一方,フォノン群速度 vgは,フォノンの分散 関係により決まる.長波長のフォノンの vg は弾性率の平方 根に比例する⁽⁹⁾ため,基本的に弾性的に軟らかい結晶を選ぶ ことが格子熱伝導率の低減につながる.また,単位構造の大 きなすなわち複雑な結晶構造をもつ物質は,フォノン分散関 係の折り畳みの効果により,単位構造の小さい結晶構造の物 質に比べ,光学分枝(vg が小さい)が増える一方で,その 分,音響分枝(vg が大きい)が減少する.このため低い熱伝 導率を示すことが知られている⁽¹⁰⁾.

フォノン散乱の緩和時間の逆数(=頻度)は、さまざまな様 式*i*の散乱頻度の和で表される.

$$\tau^{-1} = \sum_{i} \tau_i^{-1} \tag{5}$$

完全結晶では、ウムクラップ散乱のみを考慮すればよいが、 この様式の散乱は、ブリルアンゾーン境界付近の波数をもつ フォノンに起こりやすい.結晶欠陥が入るごとにフォノンの 散乱様式は増える.不純物原子等の点欠陥による散乱(ある いは合金散乱ともよぶ), ラトリング原子による散乱, 界面 散乱などである. ラトリング(rattling)とは, スクッテルダ イトやクラスレート化合物(11)に見られるような結晶構造の もつ大きな空隙に入った不純物原子(rattler)が、空隙の中を 振動することである. このような格子熱伝導率低減効果を得 るには特有の結晶構造をもつことが必要条件である.一方, 合金散乱や界面散乱(この場合の界面とは粒界や異相界面を さす)(図2)は、特殊な結晶構造は要求されず、汎用性の高 いフォノン散乱様式である. 短波長のフォノンは点欠陥には よく散乱される一方で、長波長のフォノンには鈍感である. このことは、理論的には合金散乱の緩和時間が振動数の-4 乗に比例する⁽¹²⁾ことに見て取れる.一方で,界面散乱の緩 和時間は単純に d/v_a(d は界面間の間隔)であり振動数には依 存しない、よって、ウムクラップ散乱や合金散乱などの高振 動数フォノンをよく散乱する様式で散乱されなかった長波長 のフォノンの散乱に有効である⁽¹⁰⁾⁽¹³⁾.このように,合金散 乱およびウムクラップ散乱と界面散乱は相補的な関係にあ る.ナノ構造の導入は長波長のフォノンの散乱により格子熱 伝導率の低減に寄与する.

(2) これまでの研究の経緯

2001年以降薄膜熱電材料中に形成された超格子構造が熱 電材料の*zT*の向上に大きく寄与することが相次いで報告さ れた⁽¹⁴⁾⁻⁽¹⁶⁾.しかしながら,薄膜材料には製造コストが高 い,小さいがゆえに相対的に接触抵抗が大きいといった問題 がある⁽¹⁷⁾.発電用の熱電デバイスとしては,現在のところ バルク熱電材料の性能向上が当面の課題と考えられる.この



図2 フォノンの不純物原子および異相界面における 散乱の模式図.

ことは,バルク材料のナノ構造化の研究への契機となった. その後,理論的研究と実験的研究の両輪の上にこの分野の研 究は進展していく.

超格子構造が zT の向上に寄与するのはフォノンがその構 造によって散乱され, *κ*Lが低下することによるところが大 きいと解釈された⁽¹⁸⁾. その後, Hsu ら(2004)によりナノド ット構造⁽¹⁹⁾を有する PbTe-AgSbTe₂系の PbTe 基(いわゆ る LAST (lead-antimony-silver-telluride)系)バルク材料が 発表された.格子熱伝導率が非常に小さいことが特徴で, *zT*~1.8(700 K)と当時としては最高の性能指数を示した. この報告を契機にナノ構造化バルク熱電材料の研究が盛んに 行われるようになった. さらに, 超格子構造をもつ薄膜材料 が高いフォノン散乱能をもっているのは、超格子の規則性の ためではなく高い界面密度によるという見解が示され る⁽²⁰⁾. すなわちバルク材料でランダムに導入されるナノ構 造でも熱伝導率の低下に寄与しうると理解されるようになっ た.また、フォノンの分散関係を再検討した上での詳細な理 論的解析(6)が行われ、熱伝導を担うフォノンの平均自由行程 には大きな分布があり、比較的大きな(物質によってはマイ クロメートルオーダーの)構造でも κL の低下に寄与する余 地があることが明らかになった.その後,KL低減のために ナノ構造を導入する上で最も重要な因子の一つが界面密度 (単位体積あたりの界面積)であることがモンテカルロシミュ レーションにより示された⁽²¹⁾.また,上記 LAST 材料中の ナノドットは母相に対して整合に存在しており、このことは 電気伝導率を低下させない一つの要因と考えられている⁽⁷⁾. 固相析出以外の熱電材料の相変態も研究されており、スピノ ーダル分解⁽²²⁾や共析変態⁽²³⁾⁽²⁴⁾による異相界面の導入によ る格子熱伝導率の低下が報告されている.

(3) 界面密度の制御

さて、高密度の界面の存在が格子熱伝導率の低減に有効で あることが示唆されてきたが、その効果を大きくするには、 上述のシミュレーションで明らかにされたように、界面密度 を上げなくてはならない、界面密度 A_V は、3次元において は単位体積あたりの界面積であり、(長さ)⁻¹の次元をも つ.この量は、3次元空間でランダムな方向に直線を引いた とき、直線と界面との交点間の平均距離 $L_P \ge L_P = 2/A_V$ の 関係にある⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾.すなわち、界面で散乱されたフォノンが 次の界面に遭遇するまでの行程である.したがって、 L_P す なわち A_V はフォノンの平均自由行程と密接な関係にある.

ここで重要なのは、 A_V の評価と制御である.筆者らは PbTe 基材料の固相相変態を制御しつつ、熱伝導率への影響 を研究してきた.PbTe-Sb₂Te₃系を例にとると、次の2種 類の固相変態が利用できる.高温のみで安定な中間化合物 Pb₂Sb₆Te₁₁ が PbTe と Sb₂Te₃ に分解する共析反応⁽²³⁾、あ るいは PbTe リッチ側での PbTe 相への Sb₂Te₃の固溶度の 温度依存性を利用した固相析出反応⁽²⁷⁾である.これらを制 御するには、材料科学にはこれまで金属・合金の研究で培わ れてきた膨大な研究があるのでそれを利用すればよい.共析 変態については、反応初期のラメラ間隔 $ILS_0^{(28)}$ は、界面エ ネルギー γ_0 , 共析変態温度 $T_{\rm E}$, モル体積 $V_{\rm m}$, 変態のエン タルピー ΔH , 過冷却 ΔT を用いて次式で表され,

$$ILS_0 = \frac{2\gamma_0 T_{\rm E} V_{\rm m}}{\Delta H \Delta T} \tag{6}$$

その後の時間発展についても多くの研究⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾がある. PbTe中には,板状のSb₂Te₃が固相析出するが⁽²⁷⁾,その反 応初期の核生成密度を支配していると考えられるのは核生成 頻度である.核生成頻度*I*は,古典核生成理論では

$$I = NA^* v \exp\left(-\frac{\Delta F_A + \Delta F^*}{kT}\right) \tag{7}$$

$$\Delta F^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \gamma^3}{(\Delta F_{\rm C} + \Delta F_{\rm E})} \tag{8}$$

と表され、定性的に実際の固相相変態と一致する⁽³¹⁾.ここ で、 $N, A^*, v, \Delta F_A, \Delta F^*$ は、それぞれ体積あたりの格子サイ ト数、臨界核表面の格子サイト数、原子振動数、原子ジャン プの活性化エネルギー、界面を横切る原子ジャンプの活性化 エネルギーである.また、 $\gamma, \Delta F_C, \Delta F_E$ はそれぞれ界面エネ ルギー、反応の化学的駆動力、歪みエネルギーである. PbTe-Sb₂Te₃系の共析反応⁽³²⁾⁽³³⁾、固相析出反応⁽²⁶⁾におい ては、それぞれ式(6)、式(7)-(8)、あるいは反応後の時 間発展を記述する式に基づいてラメラ間隔あるいは析出物の 数密度を制御することができ、それを通して A_V を制御する ことができる.このように制御した試料の熱電特性測定か ら、細かい組織、すなわちより高い界面密度がより低い熱伝 導率に結びつくことが確認された.

さて、固相析出反応を利用する場合、あらかじめ高温のみ で安定な固溶状態を作っておき、それが非平衡状態である低 温で焼鈍することにより相分離を促す(図3(a)).式(8)の 化学的駆動力は、さらに溶解熱 ΔH_s と変態温度 T_s を使って

$$\Delta F_{\rm C} = -\Delta H_{\rm s} \frac{\Delta T}{T_{\rm s}} \tag{9}$$

と書ける⁽³⁴⁾.与えられた物質系において共析変態や固相析 出反応を制御するには,温度や化学組成を変化させることに より核生成頻度を制御することができるが,このことは*ΔT*



を変化させることにより式(8)の $\Delta F_{\rm C}$ を変化させることに 対応する. では、より細かい組織を得るには他にどのような ストラテジーが成り立つだろうか? ΔH_sの大きい物質系 を選ぶことは一つの方向性だろう.実際に PbTe-Sb₂Te₃系 よりも溶解熱の大きい PbTe-Ag2Te 系では、細かい組織が 得られる(35)(36). ただし,溶解熱がより大きいことは固溶状 態がエネルギー的により不安定であることを意味するので、 必然的に溶解度は低下する. 究極には「ラインコンパウンド」 となり(図3(b)),通常の熱処理では析出反応を利用するた めの前提である固溶体の形成自体が難しくなる. そこで筆者 らは、状態図上に安定な固溶体が存在するかに関わらず非平 衡固溶体を形成させ、その状態から相分離反応を起こさせる 方法を提案した(図4)⁽³⁷⁾.この方法では,高エネルギーボ ールミリングにより, 試料を一時的に自由エネルギーが非常 に高い状態にし、それを介して過飽和固溶体を作製し、その 後,平衡状態へ遷移(相分離)させる.このプロセスでは, 「固相相変態により高密度異相界面を導入する」というスト ラテジーの汎用性が高まるだけでなく、平衡状態への遷移の 駆動力が大きいことに起因し非常に微細な構造が得られ,-挙両得である.この実験では、Mg₂Si中に直径が7nmにピ ークをもつ Si の析出粒子を分散させることに成功してい る⁽³⁷⁾.

3. これからの課題

ナノ構造化は,主として格子熱伝導率の低減により*zT*の 向上に寄与する.一つの大きな流れとなりつつあるが,いろ いろと課題もある.一つは,ナノ構造の高温安定性である. これまでの研究は,ナノ構造の*zT*への効果を中心に行われ てきた.ナノ構造の長時間の安定性の問題に正面から焦点を 当てた研究は少ないが,実際に使用する上で非常に重要な課 題である.ここで取り扱っているナノ構造化は高界面密度化 のことであり,必然的に体積あたりの界面エネルギーが高い 状態になることは避けられない.解決には,速度論的,熱力 学的,あるいは両方からのアプローチが必要である.例え ば,次のようなものである.

(1) 使用温度に比べ十分に高い融点をもつ物質を選び,使 用温度よりも十分に高い温度での熱処理により相分離反応 (ナノ構造化)を起こさせる.

(2) 異相界面を安定化させる.これには,元素偏析を利用 したり,界面の格子の整合性がよく歪みエネルギーが小さ い,あるいは化学的界面エネルギーが小さい異相界面をつく る方法などがあろう.

また、zTの向上のためにはどのような界面が最適かという課題は、まだ解決していない.電気伝導率を低下させずに、格子熱伝導率を効率よく低下させる界面である.以前から、界面の整合性が電気伝導率を低下させないための重要な因子であると指摘されている⁽⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾.最近も、PbTe中に周囲に歪みを伴う整合析出物 SrTeを分散させた系において、析出物の存在により電力因子(式(2)の分子)が低下することなく格子熱伝導率が低下すると報告されている⁽⁴⁰⁾. さらに、合金散乱、ナノ析出物による界面散乱に、メゾスケールの粒界における界面散乱を加えた「階層構造」の効果により格子熱伝導率を最大限に低下させるとともに、通常高温でzT低下の原因となる両極拡散効果を抑えることによりzT=2.2(900 K)が達成された⁽⁴¹⁾.これは、現在バルク熱電材料としては最高値である.系統的な実験と理論の両面から 理解がより深まることを期待したい.

バルク熱電材料で10 nm を切る「シングルナノ」メート ルサイズの構造が実現できるいま,格子熱伝導率の低減にと どまらず,新しい機能を発現によりさらなる zT の向上に結 びつく可能性もある.ナノサイズの障壁によりエネルギーの 高い電子のみを電気伝導に寄与させることにより出力因子 (S²σ)を向上させる電子フィルタリング⁽⁴²⁾,分散させたナノ サイズの第二相にドーピングし,そこからしみ出した電子に 電気伝導を担わせることにより,ドーピングによる電子易動



図4 A-B 二元系の自由エネルギー模式図. "energized state(高エネルギー状態)"は MA 後の非平衡状態である. α相の自由エネルギー曲線の勾配が大きければ(ラインコンパウンド等),過飽和固溶体を得るため高いエネル ギーが必要である一方,平衡状態へ遷移する駆動力が大きいため,細かい構造が得られる.

度の低下を招かない変調ドーピング⁽⁴³⁾,ナノ構造化による 歪みに起因するバンドギャップの変化⁽⁴⁴⁾など,次のステッ プにつながる興味深い現象が報告されており,大きな可能性 に満ちた分野である.

4. おわりに

熱電変換の研究には、さまざまなバックグランドをもつ研 究者が関わっている.電子のバンド構造や伝導,熱伝導,新 規物質の探索や合成,点欠陥構造,ナノ/ミクロ組織,電極 接合,熱伝達等々の研究が必要であり,物理,化学,熱工 学,材料科学を背景にもつ研究者たちが入り交じる境界領域 である.その中で,材料科学の特徴は原子〜ミクロンスケー ルの構造の評価技術,熱力学的(例えば,平衡状態図に基づ く議論)あるいは速度論的(拡散・相変態)な理解にあると思 う.それらは,ナノ〜ミクロ組織の精密な制御に反映され る.熱電材料の研究の全体を見れば,このようなアプローチ の割合は多くはない.しかし,熱電材料が本質的に高温で使 用される可能性が高く,かつ機能が材料組織(構造)に影響さ れる以上,材料科学的アプローチは重要な位置を占めつづけ ると思われる.

本稿は, 主として G. Jeffrey Snyder 博士(カリフォルニア 工科大学)のもとに滞在して行った研究を通して得た知見を まとめたものである.いつも実りある議論ができたことに関 し,ここに同氏に謝意を表する.

文 献

- (1) L. L. N. Laboratory, Estimated U.S. Energy Use in 2009, https://missions.llnl.gov/energy/analysis/energy-informatics.
- $(\ 2\)\ \ {\rm C.}$ Wood: Rep. Prog. Phys., ${\bf 51}(1988),\ 459.$
- (3) NASA Spacecraft Embarks on Historic Journey Into Interstellar Space, http://www.nasa.gov/mission_pages/voyager/ voyager20130912.html#.UxY-Vlz3DKE.
- (4) J. LaGrandeur, D. Crane, S. Hung, B. Mazar and A. Eder: 25th International Conference on Thermoelectrics, IEEE, Vienna, (2006), 343–348.
- (5)津吉 彰,梶川武信:廃棄物燃焼炉,梶川武信(Ed.)熱電変換 技術ハンドブック,エス・ティー・エス,東京,(2008), 540-548.
- (6) C. Dames and G. Chen: D.M. Rowe (Ed.) Thermoelectircs Handbook: Macro to Nano, CRC Press, (2005).
- (7) G. J. Snyder and E. S. Toberer: Nature Mater., 7(2008), 105.
- (8) P. G. Klemens: R.P. Tye (Ed.) Thermal conducitivity, Academic Press, London, (1969), 1–68.
- (9) C. Kittel: Introduction to Solid State Physics, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (1962).
- (10) E. S. Toberer, A. Zevalkink and G. J. Snyder: J. Mater. Chem., 21 (2011), 15843.
- (11) G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid: Thermoelectrics Basic Principles and New Materials Developments, Springer, Berlin, (2001), 177–207.
- (12) P. G. Klemens: Proc. Phys. Soc. Sect. A, 68(1955), 1113.
- (13) H. J. Goldsmid and R. W. Penn: Phys. Lett., A 27 (1968), 523.
 (14) R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B.
- O'Quinn: Nature, 413 (2001), 597.
 (15) T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh and B. E. LaForge: Science, 297 (2002), 2229.
- (16) J. C. Caylor, K. Coonley, J. Stuart, T. Colpitts and R. Venkatasubramanian: Appl. Phys. Lett., 87 (2005), 023105.

- (17) G. Chen: IEEE Transactions on Components and Packaging Technologies, 29 (2006), 238.
- (18) G. Chen: 9th Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena In Electronic Systems (IEEE Cat. No. 04CH37543), (2004), 8.
- (19) K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis and M. G. Kanatzidis: Science, 303 (2004), 818.
- $(20)\,$ R. Yang and G. Chen: Mater. Integr., $18\,(2005),\,31.$
- (21) M.-S. Jeng, R. Yang, D. Song and G. Chen: J. Heat Trans., 130 (2008), 042410.
- (22) J. Androulakis, C.-H. Lin, H.-J. Kong, C. Uher, C.-I. Wu, T. Hogan, B. A. Cook, T. Caillat, K. M. Paraskevopoulos and M. G. Kanatzidis: J. Am. Chem. Soc., **129** (2007), 9780.
- (23) T. Ikeda, E. S. Toberer, V. A. Ravi, S. M. Haile and G. J. Snyder: 26th International Conference on Thermoelectrics, Jeju, South Korea, (2007).
- (24) F. Yang, T. Ikeda, G. J. Snyder and C. Dames: J. Appl. Phys., 108(2010), 034310.
- (25) J. C. Russ: Practical stereology, Plenum Press, New York, (1986).
- (26) T. Ikeda, N. J. Marolf, K. Bergum, M. B. Toussaint, N. A. Heinz, V. A. Ravi and G. J. Snyder: Acta Mater., 59 (2011), 2679.
- (27) T. Ikeda, V. A. Ravi and G. J. Snyder: Acta Mater., **57** (2009), 666.
- (28) C. Zener: Trans. AIME, **167**(1946), 550.
- (29) L. D. Graham and R. W. Kraft: Trans. Metall. Soc. AIME, 236 (1966), 94.
- (30) H. E. Cline: Acta Metall., **19**(1971), 481.
- (31) 榎本正人:金属の相変態一材料組織の科学入門,内田老鶴 圃,(2000).
- (32) T. Ikeda, L. A. Collins, V. A. Ravi, F. S. Gascoin, S. M. Haile and G. J. Snyder: Chem. Mater., 19(2007), 763.
- (33) T. Ikeda, V. A. Ravi, L. A. Collins, S. M. Haile and G. J. Snyder: J. Electr. Mater., 36(2007), 716.
- (34) K. C. Russell: Adv. Colloid Interface Sci., 13(1980), 205.
- (35) K. Bergum, T. Ikeda and G. J. Snyder: J. Solid State Chem., 184(2011), 2543.
- (36) Y. Pei, J. Lensch-Falk, E. S. Toberer, D. L. Medlin, G. J. Snyder: Adv. Funct. Mater., 21 (2011), 241.
- (37) T. Ikeda, L. Haviez, Y. Li and G. J. Snyder: Small, 8(2012), 2350.
- (38) E. Quarez, K.-F. Hsu, R. Pcionek, N. Frangis, E. K. Polychroniadis and M. G. Kanatzidis: J. Am. Chem. Soc., 127 (2005), 9177.
- (39) M. G. Kanatzidis: Chem. Mater., 22(2010), 648.
- (40) K. Biswas, J. He, Q. Zhang, GuoyuWang, C. Uher, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis: Nature Chemistry, 3(2011), 160.
- (41) K. Biswas, J. He, I.D. Blum, C.-I. Wu, T. P. Hogan, D. N. Seidman, V. P. Dravid and M. G. Kanatzidis: Nature, 489 (2012), 414.
- (42) J. M. O. Zide, D. Vashaee, Z. X. Bian, G. Zeng, J. E. Bowers, A. Shakouri and A. C. Gossard: Phys. Rev., **74B**(2006), 205335.
- (43) M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu, B. Yu, A. Minnich, Y. Lan, X. Wang, M. Dresselhaus, Z. Ren and G. Chen: Nano Lett., 11 (2011), 2225.
- (44) Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, J. Yang and P. R. C. Kent: Phys. Rev. Lett., **106**(2011), 206601.



池田輝之