擬ギャップ系 Fe_2VAl の熱電特性に及ぼす Re 置換の効果

小林 史典* 井手 直樹 西野 洋一

名古屋工業大学大学院工学研究科物質工学専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 71, No. 2 (2007), pp. 208–212
© 2007 The Japan Institute of Metals

Effects of Re Substitution on Thermoelectric Properties of Pseudogap System Fe_2VAl

Fuminori Kobayashi*, Naoki Ide and Yoichi Nishino

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Nagoya 466–8555

We report on the temperature dependence of electrical resistivity and Seebeck coefficient for the p-type $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ system with compositions $0 \leq x \leq 0.06$ in addition to the result of measurements of thermal conductivity at room temperature. While Fe_2VAl ($x=0$) exhibits a semiconductor-like behavior in electrical resistivity, a slight substitution of Re for Fe causes a significant decrease in the low-temperature resistivity and a large enhancement in the Seebeck coefficient, reaching $90 \mu\text{V/K}$ for $x=0.04$ at 300 K. The Seebeck coefficient is found to be substantially larger than that for the p-type $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ system. The thermal conductivity decreases more rapidly for the Re substitution than for the Ti substitution, showing that doping of heavier atoms such as Re reduces more effectively the lattice thermal conductivity.

(Received October 16, 2006; Accepted December 20, 2006)

Keywords: Heusler alloys, thermoelectric properties, Fe_2VAl , pseudogap

1. 緒 言

ホイスラー型 Fe_2VAl 合金における電気抵抗は、2~1200 K の広い温度範囲で半導体的な負の温度依存性を示す¹⁾。バンド計算の結果によると、 Fe_2VAl はフェルミ準位に鋭い擬ギャップをもつ非磁性の半金属である²⁻⁵⁾。またホール効果の測定⁶⁾によると、この合金のキャリア濃度は 300 K において 10^{20} cm^{-3} のオーダーであり、これは Sb などの半金属と同程度の値である。さらに核磁気共鳴の実験から低キャリア濃度の半金属であることが示されている^{7,8)}。光電子分光⁹⁾や光電気伝導度^{10,11)}の結果から見積もられた擬ギャップの幅は 0.1~0.2 eV である。このような特徴から、 Fe_2VAl は典型的な擬ギャップ系として注目されており、通常の金属とは異なる電気的、磁気的性質を示すことが報告されている¹²⁾。

Mahan と Sofo によれば¹³⁾、フェルミ準位から数 10 meV 内にデルタ関数的な状態密度 (DOS) のピークを有する物質は優れた熱電特性を示す可能性がある。擬ギャップ系金属間化合物は、フェルミ準位における状態密度が小さいだけでなく、フェルミ準位近傍での状態密度のエネルギー勾配が急峻であるために、新しい熱電材料として有望である。

Fe_2VAl の化学量論組成におけるゼーベック係数 S は 20~30 $\mu\text{V/K}$ でありそれほど大きくない。そこで Nishino¹⁴⁾ らは Fe_2VAl の Al を化学量論組成からわずかにずらし、ゼー

ベック係数 S の絶対値が大幅に増大すると同時に、低温における電気抵抗率 ρ が急激に減少することを確認した。これはフェルミ準位が擬ギャップの中心から DOS の急峻な部分にシフトしたためと考えられる。

さらに Fe_2VAl では構成元素の一部を元素置換することによって熱電特性の大幅な向上とともに、P 型 ($S > 0$) と N 型 ($S < 0$) を制御できる。たとえば Al を $\text{Si}^{15-17)}$ や $\text{Ge}^{17)}$ で部分置換するとフェルミ準位は高エネルギー側にシフトして電子の割合が増加するので、ゼーベック係数 S は負の値を示す。この Al を Si や Ge で 10% 部分置換した合金の 300 K における出力因子 $P (= S^2/\rho)$ は、既存の熱電材料である Bi_2Te_3 よりも大きい。また V を $\text{Mo}^{18)}$ で置換した場合でも総価電子数が増加するのでゼーベック係数 S は負の値を示すが、V を $\text{Ti}^{18)}$ で部分置換するとゼーベック係数 S は正の値を示す。後者の場合は総価電子数が減少するので、フェルミ準位はより低エネルギー側へシフトし、キャリアにしろるホールの割合が増加するためである。このように Fe_2VAl では価電子濃度の変化に伴って、フェルミ準位が擬ギャップの中心からシフトすることにより P 型と N 型を制御できる。しかし、第四元素で置換して P 型になるものは上記の Ti 置換合金だけであり、そのゼーベック係数の絶対値は N 型に比べ小さい。したがって、P 型のゼーベック係数を改善するためには、フェルミ準位近傍の低エネルギー側における DOS の構造を変化させる必要がある。

Fe_2VAl の元素置換の方法としては、V や Al のほかに、Fe を部分置換することも可能である。Fe の一部を価電子数

* 名古屋工業大学大学院生 (Graduate Student, Nagoya Institute of Technology)

の少ない第 7 族の元素で置換すれば、合金の総価電子数が減少するので P 型合金を作製できると考えられる。またバンド計算によると、フェルミ準位近傍の DOS は Fe の 3d バンドで構成されているので²⁾、Fe を元素置換するとフェルミ準位近傍の低エネルギー側の DOS の構造が変化するとともに、フェルミ準位が低エネルギー側へシフトする。このため、Fe を元素置換した P 型合金では、V を Ti で置換したときと比べて熱電特性が向上する可能性がある。

さらに、熱電材料の効率を表す指標として一般的に性能指数 $Z = P/\kappa$ (熱伝導率 κ) が使われることからわかるように、熱電効率の向上には熱伝導率 κ が低いことも重要である。 Fe_2VAl 系では、元素置換により構成元素の平均原子量を大きくすることで熱伝導率が小さくなる傾向がある¹⁷⁾。そこで本研究では、 Fe_2VAl 系 P 型合金の熱電特性を改善することを目的とし、Fe を第 7 族の中で最も原子量の大きい Re で置換した合金 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ を作製し、電気抵抗率、ゼーベック係数および熱伝導率を測定し、Re 置換の効果を評価するとともに新しい熱電材料としての可能性を検討した。

2. 実験方法

$(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ のインゴットは、純度 99.99% の Fe と Al および 99.9% の V と Re を用いてアーク溶解により Ar 雰囲気下で溶製した。各インゴットは 5×10^{-3} Pa の真空中において 1273 K で 173 ks 間の均質化焼鈍を施した。X 線測定用試料には Al_2O_3 製乳鉢で $45 \mu\text{m}$ 以下の粉末にしたものを使用した。電気抵抗率の測定には $1 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 、ゼーベック係数の測定には $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 、熱伝導率の測定には $3.5 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ の試料を用いた。これらの試料を石英ガラスのカプセルに真空封入し、1273 K で 3.6 ks 保持したのち、673 K で 14.4 ks の規則化焼鈍を施した。

電気抵抗率は、試料に 100 mA の直流電流を通電し、四端子法により 4.2~1273 K の温度範囲で測定した。ゼーベック係数の測定には、MMR Technologies 社製 SB-100 を用いた。熱伝導率測定は、真空中で比較定常法により室温で行った。

3. 実験結果

3.1 結晶構造

D0_3 構造および L2_1 構造 (ホイスラー構造) は 4 つの fcc 副格子で構成されており、構造因子 F は以下のように表される。

$$F^2 = 16(2f_{\text{Fe-site}} + f_{\text{V-site}} + f_{\text{Al-site}})^2 \quad (1)$$

$$F^2 = 16(2f_{\text{Fe-site}} - f_{\text{V-site}} - f_{\text{Al-site}})^2 \quad (2)$$

$$F^2 = 16(f_{\text{V-site}} - f_{\text{Al-site}})^2 \quad (3)$$

式(1)は、bcc 構造に起因する基本格子線である。式(2)は第一近接原子の規則配列に対応する回折線で、 B2 構造に起因する規則格子線である。式(3)は第二近接原子までの規則配列に対応する回折線で、 D0_3 構造に起因する規則格子線である。Fig. 1(a)は $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ の X 線回折パターンで

ある。ホイスラー構造の形成に起因した D0_3 規則格子線回折ピークは $2\theta = 26^\circ$ 付近、 B2 規則格子線回折ピークは $2\theta = 31^\circ$ 付近、bcc 基本格子線回折ピークは $2\theta = 44^\circ$ 付近にある。 $0 \leq x \leq 0.06$ の Re 組成範囲で $\text{D0}_3(\text{L2}_1)$ 単相となっていることがわかる。一方 $x = 0.07$ 以上では、 $2\theta = 42^\circ$ 付近に第二相の析出が確認された。この析出物は回折角度から判断して Re と Al の化合物 ($\text{Al}_{11}\text{Re}_4$ および Al_6Re) と考えられる。Fig. 1(b)は、X 線回折図形から求めた $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ の格子定数の組成依存性である。Re の原子半径は Fe よりも大きいため、置換量の増大とともに格子定数は直線的に増加している。ところが、第二相が析出した $x > 0.06$ においては直線関係からのずれが見られた。本合金の熱電特性については、 $\text{D0}_3(\text{L2}_1)$ 単相である $0 \leq x \leq 0.06$ の組成範囲で評価した。

Anthony と Fultz¹⁹⁾ は、 Fe_3Al における置換元素のサイト選択性について、構造因子の違いから D0_3 , B2 規則格子線と bcc 基本格子線の積分強度比を実験値と理論値と比較することによって検討を行っている。Re の原子散乱因子が Fe や V と大きく異なるため、X 線回折強度により $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ における Re の占有サイトを検討することができる。

Fig. 1 (a) X-ray diffraction patterns of $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ with $0 \leq x \leq 0.08$. (b) Lattice parameter of the L2_1 phase as a function of composition x in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$.

Re 原子の選択するサイトによって、各サイトの原子散乱因子は置換量 x の関数として以下のように表される。

- ① Re 原子がすべて Fe サイトを占有した場合

$$f_{V\text{-site}} = f_V, f_{\text{Fe-site}} = \frac{1}{2} \{ (2-2x) f_{\text{Fe}} + 2x f_{\text{Re}} \} \quad (4)$$

- ② Re 原子がすべて V サイトを占有した場合

$$f_{V\text{-site}} = (1-2x) f_V + 2x f_{\text{Re}}, \\ f_{\text{Fe-site}} = \frac{1}{2} \{ (2-2x) f_{\text{Fe}} + 2x f_V \} \quad (5)$$

- ③ Re 原子が V サイト, Fe サイト区別なく占有した場合

$$f_{V\text{-site}} = \left(1 - \frac{2}{3}x \right) f_V + \frac{2}{3}x f_{\text{Re}}, \\ f_{\text{Fe-site}} = \frac{1}{2} \left\{ (2-2x) f_{\text{Fe}} + \frac{2}{3}x f_V + \frac{4}{3}x f_{\text{Re}} \right\} \quad (6)$$

Re 原子が V サイトを占有した場合、それと同数の V 原子が Fe サイトを占有するとして計算している。理論積分強度 I は以下の近似式から求める。

$$I = F^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \quad (7)$$

ここで p は多重度因子である。Fig. 2 は、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ における (111) および (200) 規則格子線と (220) 基本格子線の積分強度比を示す。実線は式 (7) より得られた積分強度比の理論曲線であり、黒丸は実験値から求めた積分強度比である。実験値と理論値が異なる原因としては、式 (7) の理論積分強度比において吸収因子と温度因子を考慮していない点や、原子散乱因子の計算式 (4) ~ (6) において完全な D0_3 構造を仮定したことなどが考えられる。 $I(200)/I(220)$ の結

Fig. 2 Integrated intensities of (111) and (200) superlattice peaks normalized with respect to (220) fundamental diffraction peak as a function of Re composition x in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$. Each theoretical curves were calculated as described in the text.

果からは、高組成側で Re の一部が V サイトにも入ることが示唆されるが、 $I(111)/I(220)$ の結果から判断して、Re は Fe サイトに優先的に置換されると考えられる。

3.2 電気抵抗率とゼーベック係数

Fig. 3 は、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ ($0 \leq x \leq 0.06$) の電気抵抗率の温度依存性である。化学量論組成の Fe_2VAl ($x=0$) の電気抵抗率は 4.2 K で $25 \mu\Omega\text{m}$ にまで達し、全測定温度範囲で負の温度依存性を示している。Re でわずかに置換すると、低温における電気抵抗率は急激に減少した。置換量が増すにつれ電気抵抗率は低下しており、元素置換によりキャリアが増加したものと考えられる。また、組成 x の増加に伴い電気抵抗率の減少量は小さくなっている。置換による電気抵抗率の減少は $x=0.06$ までであり、図には示していないが、 $x=0.07$ 以上の試料では析出の影響により電気抵抗率は上昇傾向を示した。Fig. 3 の挿入図は、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ と $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ の 300 K における電気抵抗率を比較したものである。V を Ti で部分置換すると 300 K における電気抵抗率は Ti 組成 y の増加とともに急激に減少した。Re 置換と Ti 置換の効果を比較すると、 $x, y=0.02$ 以上では Re 置換合金の方が高い電気抵抗率を示し、電気抵抗率の減少の割合が小さいことがわかる。

Fig. 4 は、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ におけるゼーベック係数の温度依存性である。 Fe_2VAl のゼーベック係数 S の符号は正であり $10 \sim 30 \mu\text{V/K}$ という緩やかな温度依存性を示す。Re

Fig. 3 Temperature dependence of electrical resistivity ρ in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ with $0 \leq x \leq 0.06$. The inset shows the electrical resistivity ρ at 300 K as a function of composition x, y in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ and $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$; the data on $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ are taken from Ref. 18.

Fig. 4 Temperature dependence of Seebeck coefficient S in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ with $0 \leq x \leq 0.06$.

で部分置換すると、ゼーベック係数の符号は正のままであるが、その値は大幅に増大し $x=0.04$ で最大値 $90 \mu\text{V/K}$ を示す。いずれの合金も室温付近で最大値を示し、その後は温度上昇に伴いゼーベック係数は減少していく。これは、半導体で一般的に観測されるように²⁰⁾、熱励起によってホールと電子がともに増加するためと考えられる。また、ゼーベック係数が極大を示す温度は、置換量の増加に伴い高温側へとシフトしている。つまり置換量が増加することで熱励起に必要なエネルギーが増加し、その結果、極大を示す温度が高温側へシフトしたと考えられる。

3.3 熱伝導率

Fig. 5 は、室温における $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ と $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ の熱伝導率の組成依存性である。化学量論組成の Fe_2VAl の熱伝導率は約 28 W/mK である。Ti 置換の場合には熱伝導率はそれほど減少しなかったが、Re 置換では大幅に減少しており、 $x=0.04$ の合金では Fe_2VAl の $1/3$ にまで達した。金属の熱伝導率は、電子による成分 κ_e とフォノンによる成分 κ_{ph} があり、 $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$ で表される。Fig. 5 の黒四角と黒丸はそれぞれ $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ と $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ の熱伝導率の電子成分 κ_e であり、Wiedemann-Franz 則 ($\kappa_e = L_0 T / \rho$, L_0 : ローレンツ数) を用いて電気抵抗率 ρ の実験結果から求めた。それぞれの合金の κ_e の値はそれほど大きな違いはないが、いずれも κ_{ph} よりも小さく、これらの系ではフォノンによる熱伝導が大半であることがわかる。さらに、置換量の増加に伴い全体の熱伝導率 κ は減少しているのに対して κ_e は増加していることから、熱伝導率の大幅な低減はフォ

Fig. 5 Thermal conductivity κ at 300 K as a function of composition x, y in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ and $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$. κ is given by the sum of the electronic κ_e and lattice contributions κ_{ph} ; the calculated values of κ_e are also plotted by the closed symbols.

ノン散乱の効果によるものであるといえる。Re のように原子量の大きい元素を置換すると κ_{ph} を効果的に抑制することができるので、熱電材料の性能向上に効果的である。

4. 考 察

Mott の理論²¹⁾によれば、ゼーベック係数はフェルミ準位における状態密度の絶対値に反比例し、そのエネルギー勾配に比例する。このため剛体バンドモデルを仮定した場合、価電子濃度に対応してフェルミ準位が擬ギャップの中心からシフトするので、置換元素の種類によらずゼーベック係数 S の値は価電子濃度に対して同様な変化を示すと考えられる。そこで V を Ti で置換した合金および Fe を Re で置換した合金のゼーベック係数を、価電子濃度に対して比較する。Fig. 6 は $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ と $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ について 300 K のゼーベック係数を価電子濃度に対して整理したものである。ここで各元素の価電子数を Fe は 8 個 ($(3d)^6(4s)^2$), V は 5 個 ($(3d)^3(4s)^2$), Al は 3 個 ($(3s)^2(3p)^1$), Re は 7 個 ($(5d)^5(6s)^2$), Ti は 4 個 ($(3d)^2(4s)^2$) とした。置換量が少ない領域ではゼーベック係数が同じように増加するが、 $e/a = 5.99$ あたりから Ti 置換では減少するのに対し、Re 置換では $e/a = 5.975$ までゆるやかに増加し続ける。Ti 置換と比較すると Re 置換の方が高組成までゼーベック係数が上昇しており、Fig. 3 から分かるように電気抵抗率もほぼすべての組成で高い。これは Re で置換したことで Fe_2VAl の電子構造が変化したためと考えられる。バンド計算によると、 Fe_2VAl の擬ギャップ周辺の価電子帯側の電子構造は主に Fe の 3d バンドによって形成されている²⁾。Re と Ti のどちらで置換した場合でも、合金の総価電子数が減少するためフェルミ準位はより低エネルギーの価電子帯側へシフトする。

Fig. 6 Seebeck coefficient S at 300 K in $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ and $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ as a function of electron concentration (e/a). The data on $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ are taken from Ref. 18).

Re 置換では、Fe の量を減らしているため置換量の増加に伴い、フェルミ準位近傍のバンド構造が大きく変わっていくことが予想できる。今後は、光電子分光の測定によってフェルミ準位近傍の価電子帯の電子構造を求め、電子構造に与える Re 置換の影響を明らかにする必要がある。

Fe_2VAl において Fe を Re で部分置換した合金は、電気抵抗率が急激に減少すると同時にゼーベック係数が著しく増大し、熱伝導率が大幅に減少したため、新しい熱電材料の候補として有望である。そこで、電気抵抗率 ρ 、ゼーベック係数 S と熱伝導率 κ から、熱電材料としての性能を性能指数 $Z = S^2/\rho\kappa$ により評価した。ベースの Fe_2VAl の性能指数は 10^{-6} K^{-1} のオーダーで非常に小さな値である。ところが第四元素で部分置換すると室温付近で著しく大きな値を示す。従来の P 型 Fe_2VAl 系合金である Ti 置換合金の 300 K における性能指数は $\text{Fe}_2(\text{V}_{0.90}\text{Ti}_{0.10})\text{Al}$ で $Z = 1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ である。一方 Re 置換では $(\text{Fe}_{0.94}\text{Re}_{0.06})_2\text{VAl}$ で $Z = 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ に達しており、Ti 置換合金のおよそ 2 倍の性能であった。これは Re 置換により効果的に熱伝導率を低減できたためである。

本研究において、Fe の一部を第 7 族の Re で部分置換したところ P 型として高い熱電性能を示した。元素置換による価電子濃度の制御により、Fe を原子量の大きい第 9 族の遷移元素で部分置換すれば高い熱電性能を示す N 型の合金が作製できる可能性がある。

5. 結 言

本研究では、 $(\text{Fe}_{1-x}\text{Re}_x)_2\text{VAl}$ について電気抵抗、ゼーベック係数および熱伝導率を系統的に測定した。また、 Fe_2VAl 系 P 型熱電材料である $\text{Fe}_2(\text{V}_{1-y}\text{Ti}_y)\text{Al}$ と熱電特性を比較した。 Fe_2VAl ($x=0$) では、2 K での電気抵抗率が約 $25 \mu\Omega\text{m}$ に達し、半導体的な電気抵抗特性を示すが、Re で部分置換することで電気抵抗率は大きく減少した。また Fe_2VAl のゼーベック係数 S の符号は正で約 $30 \mu\text{V/K}$ とあまり大きな値ではないが、Re で置換することで正の符号を保ったまま、 $S = 90 \mu\text{V/K}$ まで増加した。さらに、Re で置換することで熱伝導率は Fe_2VAl ($x=0$) のおよそ 1/3 にまで低下した。Re で置換した合金の性能指数 Z は室温付近で非常に高くなっており、 $(\text{Fe}_{0.94}\text{Re}_{0.06})_2\text{VAl}$ において $Z = 2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ となり、Ti 置換合金のおよそ 2 倍の性能を示す。

文 献

- 1) Y. Nishino, M. Kato, S. Asano, K. Soda, M. Hayasaki and U. Mizutani: Phys. Rev. Lett. **79** (1997) 1909–1912.
- 2) G. Y. Guo, G. A. Botton and Y. Nishino: J. Phys.: Condens. Matter. **10** (1998) L119–L126.
- 3) D. J. Singh and I. I. Mazin: Phys. Rev. B **57** (1998) 14352–14356.
- 4) R. Weht and W. E. Pickett: Phys. Rev. B **58** (1998) 6855–6861.
- 5) M. Weinert and R. R. Watson: Phys. Rev. B **58** (1998) 9732–9740.
- 6) M. Kato, Y. Nishino, S. Asano and S. Ohara: J. Japan Inst. Metals **62** (1998) 669–674.
- 7) C. S. Lue and J. H. Ross, Jr.: Phys. Rev. B **58** (1998) 9763–9766.
- 8) C. S. Lue and J. H. Ross, Jr.: Phys. Rev. B **61** (2000) 9863–9866.
- 9) K. Soda, T. Mizutani, O. Yoshimoto, S. Yagi, U. Mizutani, H. Sumi, Y. Nishino, Y. Yamada, T. Yokoya, S. Shin, A. Sekiyama and S. Suga: J. Synchrotron Rad. **9** (2002) 2333.
- 10) H. Okamura, J. Kawahara, T. Nanba, S. Kimura, K. Soda, U. Mizutani, Y. Nishino, M. Kato, I. Shinoyama, H. Miura, K. Fukui, K. Nakagawa, H. Nakagawa and T. Kinoshita: Phys. Rev. Lett. **84** (2000) 3674–3677.
- 11) Y. Feng, J. Y. Rhee, T. A. Wiener, D. W. Lynch, B. E. Hubbard, A. J. Sievers, D. L. Schlagel, T. A. Lograsso and L. L. Miller: Phys. Rev. B **63** (2001) 165109.
- 12) Y. Nishino: Mater. Trans. **42** (2001) 902–910.
- 13) G. D. Mahan and J. O. Sofo: Proc. Natl. Acad. Sci. USA **93** (1996) 7436–7439.
- 14) Y. Nishino, H. Kato, M. Kato and U. Mizutani: Phys. Rev. B **63** (2001) 233303.
- 15) M. Vasundhara, V. Srinivas and V. V. Rao: J. Phys. Condens. Matter. **17** (2005) 6025–6036.
- 16) H. Kato, M. Kato, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: J. Japan Inst. Metals **65** (2001) 652–656.
- 17) Y. Nishino, S. Deguchi and U. Mizutani: Phys. Rev. B **74** (2006) 115115.
- 18) H. Matsuura, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: J. Japan Inst. Metals **66** (2002) 767–771.
- 19) L. Anthony and B. Fultz: Acta Metall. Mater. **43** (1995) 3885–3891.
- 20) H. J. Goldsmid and J. W. Sharp: J. Electron. Mater. **28** (1999) 869–872.
- 21) N. F. Mott and H. Jones: *The Theory of the Properties of Metals*, (Clarendon Press, Oxford, 1936).