擬ギャップ系材料 Al_5Co_2 の電子構造および熱電特性

熊谷 将也^{1,*1,*3} 黒崎 健^{1,2,*2} 大石 佑治¹ 牟田 浩明¹ 山中 伸介^{1,3}

¹大阪大学大学院工学研究科

²JST さきがけ

³福井大学附属国際原子力工学研究所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 81, No. 2 (2017), pp. 55-59

© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Electronic Structure and Thermoelectric Properties of Pseudogap Intermetallic Compound Al_5Co_2

Masaya Kumagai^{1,*1,*3}, Ken Kurosaki^{1,2,*2}, Yuji Ohishi¹, Hiroaki Muta¹ and Shinsuke Yamanaka^{1,3}

¹Graduate School of Engineering, Osaka University, Osaka 565-0871

²JST, PRESTO, Saitama 332-0012

³Research Institute of Nuclear Engineering, University of Fukui, Fukui 914-0055

Thermoelectric (TE) power generation can directly convert waste heat into electric energy. However, one of the bottlenecks for widespread use of TE power generation is toxicity of currently-used TE materials. We focused on Al-based materials as candidate of low-toxicity TE materials. Although Al-based materials have high power factor, the achievement of high TE performance is difficult because of the high lattice thermal conductivity. The aims of the present study are to synthesize Al_5Co_2 known as a pseudogap intermetallic compound, and to investigate the TE properties. We found that lattice thermal conductivity κ_{lat} of Al_5Co_2 is lower than those of other Al based TE materials, such as Fe_2VAl , Al_2Ru and Al_3V . The κ_{lat} of Al_5Co_2 at room temperature was $7.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$. We also found that Fe substitution at Co sites enhances power factor (PF). The maximum PF was $\sim 0.6 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ at room temperature for $\text{Al}_5(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2$. [doi:10.2320/jinstmet.J2016053]

(Received September 16, 2016; Accepted October 12, 2016; Published December 16, 2016)

Keywords: thermoelectric, Al_5Co_2 , pseudogap, intermetallic compound, power factor, thermal conductivity

1. 緒 言

エネルギー問題が地球規模の深刻な課題の一つとなる中、有限である化石燃料にかわる代替エネルギーの開発が急務となっている。そのため、熱エネルギーから直接電気エネルギーを取り出すことができる熱電変換技術は、未利用のまま環境中に放出されている分散した多くの廃熱を回収し、再利用する技術として注目を集めている。熱電変換材料の性能指数は、無次元数として $zT = S^2\sigma T/\kappa$ で評価される¹⁾。ここで、 S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度である。無次元性能指数 zT の値を大きくするためには、出力因子 $PF (= S^2\sigma)$ の増大と κ の低減が必要となる。 κ は、格子振動が運ぶ熱の寄与 κ_{lat} とキャリアが運ぶ熱の寄与 κ_{el} に分けることができ、 $\kappa = \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{el}}$ で表される。さらに、電子熱伝導率 κ_{el} はローレンツ定数 L を用いたヴィーデマン・フランツ則²⁾ ($\kappa_{\text{el}} = L\sigma T$) で表され、 σ に比例する。そのため、 σ を下げることなく格子熱伝導率 κ_{lat} のみを低減することが要求される。従来は、 κ_{lat} の低い重金属化合物 Bi_2Te_3 や PbTe

が注目され、高性能熱電変換材料として数多く研究されてきた³⁻⁶⁾。ところが、このような既存材料は、Bi, Te, Pbといった有毒で希少な元素が用いられており、熱電発電の広範な産業応用を妨げる大きな要因の一つとなっている。この課題を解決するため、第一原理計算による新規材料の探索⁷⁾や様々な低毒性材料の熱電特性評価⁸⁻¹²⁾など、数多くの研究が行われている。

我々のグループでは、無毒で安価なAlをベースとした熱電変換材料の開発を行っている。代表的なAl系熱電変換材料としては、擬ギャップを有する Fe_2VAl ¹³⁻¹⁵⁾ や Al_3V ¹⁶⁾、狭いバンドギャップを有する Al_2Ru ^{17,18)} 等が過去に報告されている。Mottの理論によれば、 S はフェルミ準位における状態密度 (Density of states: DOS) の絶対値に反比例し、そのエネルギー勾配に比例する¹⁹⁾。実際に擬ギャップや狭いギャップを有するAl系熱電変換材料は、いずれもDOSのフェルミ準位近傍に急峻な部分を有しており、フェルミ準位を制御することによって高い PF を得ている。一方で、 κ_{lat} は高い値を示していることから、既存のAl系熱電変換材料の zT は未だ低い値にとどまっている。そこで我々は、新しいAl系熱電変換材料として Al_5Co_2 に着目した。先行研究²⁰⁾において、 Al_5Co_2 はフェルミ準位近傍に擬ギャップを有していることが報告されている。そのため、バンド構造を変えずにフェルミ準位を制

*1 Corresponding Author, kumagai-m@ms.see.eng.osaka-u.ac.jp

*2 Corresponding Author, kurosaki@see.eng.osaka-u.ac.jp

*3 大阪大学大学院生 (Graduate Student, Osaka University)

御することができれば、Fe₂VAl や Al₃V のような高い *PF* が期待できる。そこで、Co と原子半径が近い Fe を置換元素として選択し、リジッドバンドモデルに基づいたフェルミ準位の制御を図った。厳密に言えば、Co と Fe の d バンド中心の位置が異なるため、リジッドバンドモデルを適用することは難しい。一方、先行研究^{16,21,22)}において Fe₂VAl や Al₃V への遷移金属元素置換は擬ギャップ構造を大きく崩すことなく、定性的にリジッドバンドモデルに基づいて考察されている。したがって、本研究では Co サイトに対する Fe 置換が熱電特性に与える影響を定性的に考察するため、リジッドバンドモデルを適用した。Al₅Co₂ の結晶構造および結晶構造パラメータをそれぞれ Fig. 1, Table 1 に示す。結晶構造は六方晶系に属し、空間群は P6₃/mmc である^{20,23)}。単位格子内に 3 つの Al サイトおよび 2 つの Co サイトを有し、28 個の原子を含む材料である。また、格子定数は *a* = 0.76581 nm, *c* = 0.76044 nm であり、既存の Al 系熱電変換材料よりも大きく複雑な結晶構造となっている。そのため、既存の Al 系熱電変換材料よりも低い κ_{lat} が期待できる。これらの理由から、新規 Al 系熱電変換材料として Al₅Co₂ ならびに Co サイトを Fe で置換した Al₅(Co, Fe)₂ の多結晶バルク試料を作製し、室温以上における熱電特性を評価した。また、Al₅Co₂ の電子状態を第一原理計算により評価した。

2. 実 験 方 法

本研究では、アーク溶解により試料を作製した。出発物質には、Al (Chip, 純度 4 N, ナカライテスク(株)), Co (Flake, 純度 3 N, (株)レアメタリック), Fe (Grain, 純度 4 N, (株)高純度化学研究所)を用いた。出発物質を化学量論比で秤量し、Ar 雰囲気下でアーク溶解により Al₅(Co_{1-x}Fe_x)₂ (*x* = 0, 0.01,

Fig. 1 Crystal structure of Al₅Co₂.

Table 1 Crystallographic parameters for Al₅Co₂^{20,23)}.

Space group		P6 ₃ /mmc			
Lattice parameter/nm		<i>a</i> = 0.76581		<i>c</i> = 0.76044	
Site		Wickoff	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Al ₁		2 <i>a</i>	0	0	0
Al ₂		6 <i>h</i>	0.5298	0.0596	0.25
Al ₂		12 <i>k</i>	0.1946	0.3892	0.058
Co ₁		2 <i>c</i>	0.333	0.6667	0.25
Co ₂		6 <i>h</i>	0.8732	0.7464	0.25

0.05, 0.1) のインゴットを作製した。得られたインゴットを WC 製乳鉢で手で粉碎し、得られた粉末に対して放電プラズマ焼結装置 (SPS-515A, (株)住友炭炭業) を用いて焼結を施した。焼結条件は、Ar 気流下、圧力 100 MPa、温度 1273 K、保持時間 5 分とした。これにより、直径 φ13 mm、厚さ約 2 mm 程度のディスク状のバルク試料を得た。

得られたバルク試料の一部を粉碎した後、X 線回折 (X-ray diffraction: XRD) 法により試料の結晶構造や相状態を同定した。測定には粉末 X 線回折装置 (Ultima-IV, (株)リガク) を用い、測定範囲は 2θ = 20~80° とした。X 線には Cu-Kα 線、検出器にはシンチレーション検出器を用いた。格子定数は、角度校正に NIST Si 粉末を使用し、WPPF (Whole Powder Pattern Fitting) 法で算出した。格子定数から算出した理論密度と高密度 *d* から、相対密度を算出した。バルク試料の *d* は、体積と質量から算出した。バルク試料の σ および *S* は、ZEM-3 (アドバンス理工(株)) を用いて測定した。測定は、ヘリウム雰囲気下、室温から 1073 K の温度範囲で行った。κ は、κ = α*C_pd* の関係式より算出した。熱拡散率 α はレーザーフラッシュアナライザー (LFA457, (株) NETZSCH) を用いて Ar 気流下で測定した。定圧比熱 *C_p* はデュロン・プティの法則が成り立つとして評価した。また、κ は室温から 1073 K の温度範囲で評価した。デバイ温度 θ_D は、試料の音速から以下の式を用いて算出した¹⁹⁾。

$$\theta_D = \left(\frac{h}{k_B} \right) \left[\frac{9N}{4\pi V (v_L^3 + 2v_T^3)} \right]^{1/3} \tag{1}$$

ここで、*h* はプランク定数、*N* は単位格子中の原子の数、*V* は単位格子体積、*v_L* は縦波音速、*v_T* は横波音速である。縦波および横波の音速は、シングア라운드式音速測定装置 UVM-2 (超音波工業(株)) を用いて空气中、室温で測定した。測定に使用したトランスデューサの周波数は 10 MHz である。

電子状態計算は、密度汎関数理論に基づく第一原理計算コード、VASP (Vienna abinitio Simulation Package) により行った²⁴⁻²⁶⁾。交換・相関ポテンシャルには、Perdew, Burke, Ernzerhof らによる一般化勾配近似 (GGA) を用い、各原子のポテンシャルには全電子計算の手法である PAW (Projector Augmented Wave) 法を用いた²⁷⁻²⁹⁾。平面波のカットオフ・エネルギーは 500 eV とした。構造最適化計算および DOS 計算における *k* 点サンプリングは Monkhorst-Pack 法³⁰⁾ (7×7×7) で行った。バンド構造計算では、第一ブリルアンゾーンにおける対称性の高い点として、Γ (0.0, 0.0, 0.0), M (0.5, 0.0, 0.0), K (0.33, 0.33, 0.0), A (0.0, 0.0, 0.5), L (0.5, 0.0, 0.5), H (0.33, 0.33, 0.5) を選択した。

3. 実 験 結 果

Fig. 2 に Al₅Co₂ のバンド構造および DOS を示す。Γ-M, Γ-K 方向および Γ-A 方向において、フェルミ準位を横切る金属的なバンドが確認できる。ところが、フェルミ準位近傍における DOS の最小値は 0.12 states・eV⁻¹atom⁻¹ と小さい値であった。一方、Co の d 軌道に起因するバンドの存在がフェルミ準位から -2.5 eV の領域で顕著に現れ、大きな DOS をつく

Fig. 2 Band structure with partial DOS for Al_5Co_2 .

り出している。また、一般に Al 基遷移金属化合物は、Al の sp 軌道と遷移金属の d 軌道の混成軌道が擬ギャップを形成し、その深さや幅を決定している³¹⁾。Fig. 2 の部分 DOS の結果をみると、フェルミ準位近傍の DOS は主に Al の p 軌道および Co の d 軌道の状態によって形成されていることがわかる。なお、Fig. 2 の部分 DOS は、各軌道の寄与を明らかにするために DOS の小さい部分を拡大している。したがって、 Al_5Co_2 の DOS におけるフェルミ準位近傍の擬ギャップも Al の sp 軌道と Co の d 軌道の混成軌道によって形成されていると考えられる。また、本研究において計算した DOS は、先行研究の結果ともよく一致している²⁰⁾。

SPS 後の試料 $\text{Al}_5(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x=0, 0.01, 0.05, 0.1$) の粉末 XRD パターンを Al_5Co_2 の文献データ²³⁾ とともに Fig. 3 に示す。各試料の XRD パターンは、報告されている Al_5Co_2 のピーク位置とよく一致していることが確認できる。このことから、本研究において Al_5Co_2 の単相試料の作製に成功したといえる。Table 2 に示すように、XRD パターンから算出した Al_5Co_2 ($x=0$) の格子定数は、 $a=0.76727(12)\text{nm}$ 、 $c=0.7609(2)\text{nm}$ であり、文献データの値 ($a=0.76581\text{nm}$ 、 $c=0.76044\text{nm}$) とよく一致した。Co サイトにおける Fe の添加量の増加に伴って、 a 軸方向の格子定数は減少し、 c 軸方向の格子定数は増加を示した。先行研究³²⁾ によると、Fig. 1 に示すように Al_5Co_2 の結晶構造内において $\text{Al}_3\text{-Co}_1$ と $\text{Al}_2\text{-Co}_2$ の結合エネルギーが他の結合のエネルギーに比べて最も大きな値となることが報告されている。また、 $\text{Al}_2\text{-Co}_2$ 結合エネルギーよりも $\text{Al}_3\text{-Co}_1$ の結合エネルギーの方が大きいことも示されており、 Al_5Co_2 の結晶構造は結合エネルギーに異方性を有していると考えられる。したがって、Fe を Co サイトに置換したときの a 軸方向と c 軸方向の格子定数の変化に違いが表れたと考えられる。一方で、格子定数が線形に変化していることは、Co サイトに対する Fe の置換に成功していることを意味している。また、格子定数の変化率は Fe を 10% 置換した場合でも 0.3% 以下と小さいため、格子定数の変化がバンド構造に及ぼす影響も小さいと考えられる。さらに、いずれの試料も 98% 以上の高い密度を有していることを確認した。

熱電特性の温度依存性を Fig. 4 に示す。 σ は温度上昇と

Fig. 3 Powder XRD patterns of $\text{Al}_5(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x=0, 0.01, 0.05, 0.1$), together with data from Ref. 23).

Table 2 Lattice parameters and densities of the samples.

Samples	Lattice parameter		Density	
	a/nm	c/nm	Theoretical, d/gcm^{-3}	Relative (% T.D.)
Al_5Co_2	0.76727 (12)	0.7609 (2)	4.328	98.4
$\text{Al}_5(\text{Co}_{0.99}\text{Fe}_{0.01})_2$	0.76707 (9)	0.76088 (15)	4.329	98.7
$\text{Al}_5(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2$	0.76694 (10)	0.76192 (14)	4.321	98.5
$\text{Al}_5(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$	0.7668 (2)	0.7632 (4)	4.310	97.6

もに減少し、金属的挙動を示した。一方、Fe の置換量の増大にともなって、 σ は減少し、 S は負の方向へ増大した。これらの結果から、Co サイトの Fe 置換によってフェルミ準位における DOS の絶対値が減少したと考えられる。ところが、Fig. 2 に示すように、バンド構造におけるフェルミ準位の位置を考えると、Fe 置換によって DOS の絶対値は増加することが予想でき、電気的特性の結果とは一致しない。化学量論比 Al_5Co_2 では、Co サイトの空孔の形成エネルギーがその他の欠陥のものよりも小さいことが報告されている³²⁾。また、 Al_5Co_2 において Co は陰イオン性を有していることが報告されている³³⁾。これらのことから、Co の空孔が形成されると電子濃度が増え、フェルミ準位は高エネルギー側に移動すると考えられる。さらに、 Al_5Co_2 相は組成幅 ($\text{Al}_{71.0-71.7}\text{Co}_{29.0-28.3}$) を有しており、いずれの組成においても Al サイトの空孔よりも Co サイトの空孔の形成エネルギーの方が低いことが報告されている。したがって、実験的に作製した Al_5Co_2 におけるフェルミ準位の位置は、擬ギャップの中心よりも高エネルギー側に位置していると考えられる。つまり、Fe を置換することによってフェルミ準位は擬ギャップの中心に向かって移動し、DOS の絶対値が減少する。それにより、 σ の減少および S の

Fig. 4 Temperature dependencies of the thermoelectric properties of $\text{Al}_5(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_2$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.1$): (a) electrical conductivity σ , (b) Seebeck coefficient S , (c) power factor PF , (d) thermal conductivity κ and lattice thermal conductivity κ_{lat} ($= \kappa - L\sigma T$), where $L = 2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ for metal.

増大が説明できる。その結果、 S は $\text{Al}_5(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ において室温で最大 $-30 \mu\text{VK}^{-1}$ を示し、一般的な金属の S と比べると高い値となった。 PF は $\text{Al}_5(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2$ において室温で最大 $0.6 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ を示した。この値は、既存の Al 系熱電変換材料である Al_3V や Al_2Ru の室温における値 (Al_3V^{16}) は $0.4 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ 、 $\text{Al}_2\text{Ru}^{17}$) は $0.2 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$) よりも高い値である。

Al_5Co_2 の κ_{lat} を、ローレンツ定数 L を金属の値である $2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$ を用いて計算した。その結果、 Al_5Co_2 ($x=0$) の κ_{lat} は室温において $7.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ となり、既存の Al 系熱電変換材料の室温における値 ($\text{Fe}_2\text{VAl}^{15}$) は $20.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 Al_3V^{16} は $24.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、 $\text{Al}_2\text{Ru}^{17}$ は $9.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) と比べると低い値を示した。そこで、Al 系熱電変換材料の結晶構造と κ_{lat} の関係性を、Slack によって提案された κ_{lat} の一般式をもとに考察した³⁴⁾。

$$\kappa_{\text{lat}} = \frac{B\bar{M}\delta\theta_D^3}{n^{2/3}\gamma^2T} \quad (2)$$

ここで、 $B = 1.1 \times 10^4$ 、 $\bar{M}$ は平均原子量、 δ は平均原子サイズ (単位格子体積を格子中の原子数で割ったものの三乗根)、 n は基本単位格子における原子数、 γ はグリュナイゼン定数である。Table 3 に Al_5Co_2 および代表的な Al 系熱電変換材料の θ_D および n を示す。Al 系熱電変換材料の γ は、いずれも同程度の値を示すと仮定して 1 とした。Fig. 5 にデバイ温度における κ_{lat} の計算値と実験値の比較を示す。Slack の式で計算された値は、すべての Al 系熱電変換材料の実験値とよい一致を示していることが確認できる。 Al_2Ru のみ実験値と計算値の差が大きい、これは γ の値が実際は 1 ではないことに起因するものと考えている。また、 Al_5Co_2 の κ_{lat} は、既存の Al 系熱電変換材料より低い値を示した。Table 3 に示すように、Al

Table 3 Debye temperature θ_D and number of atoms in a primitive cell n of Al based TE materials.

Parameter	Al_5Co_2	Al_3V	Al_2Ru	Fe_2VAl
Debye temperature, θ_D /K	620	690 ¹⁶⁾	535 ³⁵⁾	539 ³⁶⁾
Number of atoms in a primitive cell, n	28	4	6	4

Fig. 5 Experimental versus theoretical values for lattice thermal conductivity of Al based TE materials at Debye temperature.

系熱電変換材料における θ_D の値は同程度であるため、 Al_5Co_2 の基本単位格子中の原子数の多さが低い κ_{lat} の主な理由と考えられる。

また、Fe を 10% 置換した $\text{Al}_5(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ の κ_{lat} は $4.9 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、 Al_5Co_2 ($x=0$) の κ_{lat} と比べて僅かな減少を示した。本研究では、リジッドバンドモデルを適用するために Co と原

子半径が近い Fe を置換元素として選択した。このため、Fe 置換による κ_{lat} の変化が僅かであったと考えられる。またこの結果は、格子定数の僅かな変化とも対応している。したがって、Fig. 4(d)に示した κ の Fe 置換による減少は、おもに κ_{el} の減少に起因している。また、今回作製した試料において得られた最大の zT は、 $\text{Al}_5(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ において室温で 0.02 であった。

4. 結 言

Al_5Co_2 ならびに Co サイトを Fe で置換した $\text{Al}_5(\text{Co}, \text{Fe})_2$ ($x = 0, 0.01, 0.05, 0.1$) の高密度単相バルク試料の作製に成功した。 σ は金属的挙動を示したが、 S は一般的な金属の S と比べると高い値(室温で最大 $-30 \mu\text{VK}^{-1}$)を示した。その結果、 PF は室温において $\text{Al}_5(\text{Co}_{0.95}\text{Fe}_{0.05})_2$ が最大 $0.6 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ を示した。 κ_{lat} は、 Al_5Co_2 の基本単位格子中の原子数が多いため、既存の Al 系熱電変換材料より低い値を示した。最大の zT は、 $\text{Al}_5(\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})_2$ において室温で 0.02 であった。今後、原子半径や原子量の異なる元素置換による κ_{lat} の低減や電子構造の最適化による PF の向上などにより、さらなる性能向上が期待できる

本研究は、科研費基盤研究 B (JP25289220) および JSPS 特別研究員奨励費 (JP15J00190) の支援のもと行われた。

文 献

- G. J. Snyder and E. S. Toberer: Nat. Mater. **7**(2008) 105–114.
- R. Franz, G. Wiedemann: Annalen der Physik **165** (1853) 497–531.
- R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts and B. O'Quinn: Nature **413**(2001) 597–602.
- Y. Pei, A. L. Londe, S. Iwanaga and G. J. Snyder: Energ. Environ. Sci. **4**(2011) 2085–2089.
- J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, A. Saramat, K. Kurosaki, A. Charoenphakdee, S. Yamanaka, S. Yamanaka and G. J. Snyder: Science **321**(2008) 554–557.
- Y. Takagiwa, Y. Pei, G. Pomrehn and G. J. Snyder: Appl. Phys. Lett. **101**(2012) 092102.
- Y. Katsura: J. Japan Inst. Met. Mater. **79**(2015) 633–637.
- M. Ohta, S. Satoh, T. Kuzuya, S. Hirai, M. Kunii and A. Yamamoto: Acta Mater. **60**(2012) 7232–7240.
- K. Suekuni, K. Tsuruta, M. Kunii, H. Nishiate, E. Nishibori, S. Maki, M. Ohta, A. Yamamoto and M. Koyano: J. Appl. Phys. **113**(2013) 043712.
- H. Miyazaki, S. Tanaka, N. Ide, K. Soda and Y. Nishino: Mater. Res. Express **1**(2014) 015901.
- T. Yamada, R. Ishiyama and H. Yamane: Jpn. J. Appl. Phys. **54**(2015) 07JC04.
- K. Kurosaki, A. Yusufu, Y. Miyazaki, Y. Ohishi, H. Muta and S. Yamanaka: Mater. Trans. **57**(2016) 1018–1021.
- H. Kato, M. Kato, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: J. Japan Inst. Metals **65**(2001) 652–656.
- R. Weht and W. E. Pickett: Phys. Rev. B **58**(1998) 6855–6861.
- K. Kurosaki, H. Muta, Y. Endo, A. Charoenphakdee, M. Uno and S. Yamanaka: J. Alloys Compd. **486**(2009) 507–510.
- M. Kumagai, K. Kurosaki, Y. Ohishi, H. Muta and S. Yamanaka: Phys. Status Solidi B **253**(2016) 469–472.
- Y. Takagiwa, Y. Matsubayashi, A. Suzumura, J. T. Okada and K. Kimura: Mater. Trans. **51**(2010) 988–993.
- K. Kumagai, A. Umeda, M. Kumagai, Y. Ohishi, H. Muta and S. Yamanaka: J. Japan Inst. Met. Mater. **79**(2015) 573–576.
- N. F. Mott and H. Jones: The Theory of the Properties of Metals and Alloys, (Clarendon Press, Oxford, 1936).
- E. Belin-Ferre, G. Trambly de Laissardiére, P. Pecher, A. Sadoc and J. M. Dubois: J. Phys.: Condens. Mater. **9**(1997) 9585–9596.
- H. Matsuura, Y. Nishino, U. Mizutani and S. Asano: J. Japan Inst. Metals **66**(2002) 767–771.
- T. Sugiura and Y. Nishino: J. Japan Inst. Metals **73**(2009) 846–851.
- B. Grushko, R. Wittenberg, K. Bickmann and Freiburg: J. Alloys Compd. **233**(1996) 279–287.
- G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B **47**(1993) 558–561.
- G. Kresse and J. Furthmüller: Comput. Mater. Sci. **6**(1996) 15–50.
- G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B **54**(1996) 11169–11186.
- J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: Phys. Rev. Lett. **77**(1996) 3865–3868.
- P. E. Blochl: Phys. Rev. B **50**(1994) 17953–17979.
- G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B **59**(1999) 1758–1775.
- H. J. Monkhorst and J. D. Pack: Phys. Rev. B **13**(1976) 5188–5192.
- G. Trambly de Laissardiére, D. N. Manh and D. Mayou: Prog. Mater. Sci. **50**(2005) 679–788.
- M. Meier, J. Ledieu, M.-C. De Weerd, Y.-T. Huang, G. J. P. Abreu, K. Pussi, R. D. Diehl, T. Mazet, V. Fournée and E. Gaudry: Phys. Rev. B **91**(2015) 085414.
- K. Yamamoto, M. Jono and Y. Matsuo: J. Phys.: Condens. Matter **11**(1999) 1015–1026.
- G. A. Slack: Solid State Physics **34**(1979) 1–79.
- D. Mandrus, V. Keppens, B. C. Sales and J. L. Sarrao: Phys. Rev. B **58**(1998) 3712–3716.
- Y. Kawaharada, K. Kurosaki and S. Yamanaka: J. Alloys Compd. **352**(2003) 48–51.