解説

チムニーラダー型高マンガンケイ化物熱電材料の高性能化

宮崎 譲*, 濱田 陽紀, 菊池 祐太, 林 慶

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻, 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05.

Enhanced Thermoelectric Properties of Chimney-ladder Type Higher Manganese Silicides

Yuzuru MIYAZAKI*, Haruki HAMADA, Yuta KIKUCHI and Kei HAYASHI

Dept. Applied Physics, Tohoku University, 6-6-05 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8579 Japan.

Received February 7, 2017; Revised March 3, 2017; Accepted March 4, 2017

ABSTRACT

To further enhance thermoelectric (TE) properties of higher manganese silicides (HMSs), the dissipation of layered precipitates of the MnSi phase as well as the optimization of the hole carrier concentration are critical. We have systematically studied electronic structure of partially substituted solid solutions of $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Si}_{1.7}$ with $M = \text{transition metals}$ and prepared bulk samples of such solid solutions by spark plasma sintering. A 2 at% substitution of manganese with vanadium is found to dissipate the MnSi-precipitates effectively, results in a substantial increase in electrical conductivity from $3 \times 10^4 \text{ S/m}$ to approximately $5 \times 10^4 \text{ S/m}$ at 800 K. The resulting TE power factor reaches $1.86 \text{ mW/K}^2\text{m}$ at 710 K, 30% higher than that of V-free samples.

KEY WORDS

higher manganese silicide, incommensurate composite crystal, valence electron counts, thermoelectric properties, chimney-ladder phase

1 緒 言

Mn と Si のモル比が 1:1.7 近傍の組成を持つ高マンガンケイ化物 (Higher Manganese Silicide, HMS) は, 1960-70 年代よりロシアや我が国で精力的に研究されてきた p 型熱電材料である¹⁻³⁾. HMS は耐熱性・耐酸化性に富むことから, 空気中でも室温以上 1000 K 程度までの使用が可能である. また, 構成元素の地殻埋蔵量が豊富で毒性が低い長所も相まって, ガソリン自動車エンジンや工業炉の排熱 (中温域: 600-1000 K) を利用する廉価な熱電発電材料として期待されている. これまで報告された中温域用熱電発電材料の殆どは, Tl, Te, Pb, Sb, Se 等の希少で有毒な元素から構成されているため, HMS 系熱電材料に対する期待は益々高まってきた. しかしながら HMS の高性能化に向けては, 克服すべき課題がある. 通常, バルク合金材料は原料を溶融凝固させて合成する. しかし HMS は液相を経て合成すると, 母相内に異相晶出が生じて導電性や機械的強度が低下してしまう. また, HMS はホールキャリア濃度を最適値に制御でき

れば, 出力因子は更に上昇しうることが理論的に指摘されている^{4,5)}. 本稿では HMS におけるこれらの課題を解決すべく行ってきた著者らの最近の研究を紹介する.

2 HMS の構造上の特徴

HMS として知られる化合物は 1 種類ではなく, 組成の類似した少なくとも 4 相: Mn_4Si_7 ($\text{MnSi}_{1.75}$)⁶⁾, $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ($\text{MnSi}_{1.7272...}$)⁷⁾, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ ($\text{MnSi}_{1.733...}$)⁸⁾ および $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ ($\text{MnSi}_{1.7407...}$)⁹⁾ の存在が報告されている. 著者らは, 組成も対称性も異なる化合物として知られてきたこれらの HMS が, 実はごく狭い単相組成域を持つ「同一の化合物」であることを 2008 年に解明した¹⁰⁾. Fig. 1 に HMS の結晶構造の一部を示す. HMS は Mn と Si の構造単位 (副格子または部分構造と呼ばれる) が正方晶の a - b 軸を共有して, 異なる c 軸周期 ($c_{\text{Mn}} \sim 0.43 \text{ nm}$ と $c_{\text{Si}} \sim 0.25 \text{ nm}$) を持って積層した非整合複合結晶とよばれる物質である. c 軸長比を $\gamma = c_{\text{Mn}}/c_{\text{Si}}$ と定義すれば, HMS の構造式は MnSi_γ と表記される. γ は簡単な整数比では表現できず, 通常 1.72~1.75 近傍の無理数を取ることから 3 次元の単位胞が定義できない. ごく稀に $4 c_{\text{Mn}} = 7 c_{\text{Si}}$ 等の整数比で表され

* Corresponding author, E-mail: miya@crystal.apph.tohoku.ac.jp

Fig. 1 Modulated crystal structure of HMS (MnSi_x), comprising two tetragonal sublattices of [Mn] and [Si] with different c -axis lengths.

る物質も存在するかも知れないが、著者らのグループでは数百もの異なる試料を合成した中で、一度も Mn_4Si_7 組成の結晶に出会ったことがない。

非整合結晶構造に由来して、原子位置には変位変調（本来いべき位置から原子が共同的に変位すること）が生じており、特に Si 原子位置は螺旋階段を作るように a - b 面内で大きく変位している。Mn 原子の作る四角柱状煙突（chimney）の中を Si 原子の作る螺旋階段（ladder）が昇っていくように見えることから、HMS はチムニーラダー型化合物¹¹⁾とも呼ばれている。HMS の変調構造については、文献¹²⁾に詳解されているので興味のある方はそちらも参照されたい。HMS におけるキャリア伝導は主に Mn 3d 電子が担う¹³⁾ため、Si 原子の変位変調は格子熱伝導率を低減する上で効果的である。多結晶試料の熱伝導率が室温において 3 W/Km 程度と低いのは、この Si 原子位置の変位変調によるところが大きい。高分解能電子顕微鏡（HREM）で格子像を撮ると、Si 原子の配列が Mn 原子のそれとある角度を成して積層している（ $c_{\text{Mn}} \parallel c_{\text{Si}}$ でない）ドメインも存在する^{14,15)}。この物質の X 線回折パターンを測定すると、粘土鉱物のように回折指数によって半値幅が大きく異なるピークが出現する⁵⁾。つまり、

HMS は 1 つの化合物の中に規則的な配列をもつ Mn 原子と、大きく乱れた配列をとる Si 原子が同居した、理想的な熱電材料たりうる構造と見なすことができる。

3 MnSi 相の縞状晶出とその抑制

アーク溶解等、液相から HMS を合成する際には必ず母相の HMS 中に MnSi（モノシリサイド）相の縞状晶出が生じる。Fig. 2 (a), (b) にモノシリサイドの典型的な晶出形態と Mn-Si 2 元系部分状態図¹⁶⁾を示す。ミクロ組織観察で報告されているモノシリサイド相の層厚は通常 $1.6\text{--}3 \mu\text{m}$ 程度であり、HMS の c 軸にほぼ平行に数十 μm 程度の間隔で生成する¹⁷⁾。この現象を、状態図を参考にして理解しようとするとは混乱する。なぜなら、 $\text{Mn}:\text{Si} = 1:1.75$ 近傍組成の融液を徐冷すると、初晶として晶出するのは HMS ではなくモノシリサイド相であるからである。液相とモノシリサイド相の 2 相共存域を経て、更に温度が低下すると HMS が包晶反応により生成する。

Fig. 2 (a) Typical layered precipitates of the MnSi phase observed in the matrix of HMS solidified from the liquidus phase. (b) A partial phase diagram of the Mn-Si binary system.

つまり、HMSはモノシリサイドの縁に核生成・成長をするはずである。モノシリサイドは立方晶系であり、液相から初晶として晶出する場合は、等方的に核成長して塊状組織を形成すると考えられる。しかし実際は上述のように、先に晶出するモノシリサイドが、後から生成するHMSの成長方向を予め知っているかのように、HMSの c 軸に平行にほぼ等間隔の縞状、すなわち異方的に晶出する。状態図が間違っているのだろうか。

晶出した縞状モノシリサイド相はHMSと特定の結晶学的方位を持たないため、両相の界面は原子配列が不連続になり、導電性と機械的強度を低下させる。従って、モノシリサイド相が生成しない条件を探索する必要がある。幸いなことに、SiをGeで0.5 at%程度部分置換することにより、モノシリサイドの縞が完全に消失するとの報告がなされた¹⁸⁾。著者らは、この現象はHMSの高性能化の鍵を握る極めて重要なものと認識しており、種々の測定事実から縞状モノシリサイド相の抑制に効果的な γ の値が存在すると考えている。Siより原子半径の大きなGeによる部分置換は c_{Si} を伸長させ、 γ の値が無置換試料の1.736近傍から若干減少した結果、モノシリサイドの晶出抑制に効果的な γ の値が実現したものと推察される。

SiサイトへのGe置換固溶限は1 at%程度と低いので、著者らはMnサイトの他元素による部分置換により同様の現象が見られないかを詳しく調べてきた。その結果、バナジウム(V)で部分置換した試料がモノシリサイド相の縞状晶出を抑制できることを見出した¹⁹⁾。(Mn_{1-x}V_x)Si_{1.74}組成の固溶相をSPS合成したところ、 $0 \leq x \leq 0.05$ の範囲で単相試料が得られ、また $x \geq 0.02$ の試料でモノシリサイド相が消失することが確認された。Mnサイトを原子半径の大きなV(原子半径は $r_{\text{Mn}} = 124 \text{ pm}$ および $r_{\text{V}} = 132 \text{ pm}$ である²⁰⁾)で部分置換すること

により、当然 c_{Mn} 長は増大するが、同時に c_{Si} も大きく伸長した。この結果、 $x = 0.02$ 試料の γ は無置換試料の1.736に対して1.728まで減少しており、GeのSiサイトへの部分置換同様、 γ はやや小さくなっている。V同様に、Mnより大きな原子半径を持つCr($r_{\text{Cr}} = 125 \text{ pm}$)では、部分置換により逆に γ は増加し、またモノシリサイド相の消失も認められないことから、1.72近傍の γ を持つ合金組成がモノシリサイド相の抑制に効果があるものと判断できる。

4 HMSの電子構造

上述のように、非整合複合結晶HMSは3次元構造を定義できないため、第一原理計算を行うことができない。従って、3次元の対称性で近似された整合結晶構造モデル(近似構造モデル)を構築する必要がある。Fig. 3に、Mn₄Si₇の結晶構造⁶⁾を用いて計算された状態密度(DOS)のエネルギー依存性($M = \text{Mn}$)を示す。DOSの概形は、すでに同モデルを用いて行われた計算と良く一致している¹³⁾。図にはMn₄Si₇のMn1サイトを別の元素で置換した構造モデルを用いて計算されたDOSのエネルギー依存性も併せて示している。Mn₄Si₇には5つのMnサイトがあり、Mn1サイトを他元素 M で置き換えた場合の化学式は(Mn_{0.875} M _{0.125})₄Si₇で表される。

まず無置換試料($M = \text{Mn}$)についてみると、特徴として約0.8 eVの禁制帯を挟んで価電子帯上部と伝導帯下部にそれぞれ大きなDOSが存在する。Fermi準位(E_{F})は、価電子帯最上部にある。実際に合成されるHMSの組成はMnSi_{1.73-1.74}程度であるから、リジッドバンドモデルが適用できるという仮定のもとでは、 E_{F} は価電子帯最上部を僅かに切る位置まで下がる。Seebeck係数は E_{F} におけるDOSのエネルギー微分に関連するので、HMSには高いSeebeck係数 S と高い導電率 σ の両立、すなわち高い出力因子 $P = S^2\sigma$ が期待される。

Fig. 3 Calculated density of states plotted against energy for the (Mn_{0.875} M _{0.125})₄Si₇ (M = transition metals) solid solutions.

次にMnサイトを種々の元素Mで部分置換した場合のDOSの変化をみる。実際のHMS結晶では、特定のサイトを他元素が規則的に占有することはないが、元素置換によるDOSの定性的変化を考察するにはこのモデルで充分である。周期表でMnより左に位置する(価電子数の少ない)CrやNbで部分置換した場合、 E_F が価電子帯上端から幾分低エネルギー側に入り込んでおり、ホールドーピングが進む(ホールキャリアが増加する)ことがうかがわれる。その結果、導電率は上昇するもののSeebeck係数はやや減少すると予想される。一方、周期表でMnより右側に位置するCoやRhで部分置換した場合、 E_F は伝導帯の下部まで移動してn型(負のSeebeck係数)伝導を示すことが予想される。 E_F におけるDOSのエネルギー微分はp型の場合と同様に急峻だが符号が異なるので、n型HMSは負の高いSeebeck係数が期待できる。

電子構造計算からは、10%程度他元素置換による物性の変化は概ね予想できるものの、僅かな組成の違いによる微妙な電子構造の変化を表すためには、別の手法が必要である。著者らは構成元素の価電子数から計算される遷移金属1個あたりの価電子数VEC (Valence Electron Counts per number of transition metals)を用いて、電子構造の変化を半定量的に評価している。置換元素Mの価電子数を V_M とすると、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Si}_7$ 固溶相におけるVECは $7(1-x) + V_M x + 4g$ で表される。例えば $\text{MnSi}_{1.736}$ の組成を持つ無置換試料のVECは $7 + 4 \times 1.736 = 13.944$ であり、ホール(電子)ドーピングの場合はこの値より数値が小さく(大きく)なる。また $\text{VEC} > 14$ となる組成ではSeebeck係数の符号が負となってn型半導体に遷移することが予想される²¹⁾。

5 ホールドーピングによるp型熱電性能の向上

$M = \text{Cr}$ や V の場合、電子構造計算から導電性が向上し、出力因子が増大する可能性が示唆された。著者らは理論予測を実証するため、実際に多結晶試料の合成を行い熱電性能を測定した。アーク溶解法により合成されたボタン状インゴットを微粉砕し、放電プラズマ焼結 (SPS) により高密度化した多結晶試料を合成した。SPS試料の焼結密度は理論密度に対していずれも93%以上であった。Seebeck係数と導電率は同一試験片を用いて測定し、熱伝導率は同じロットのSPS試料から別の部分を切り出して測定した。HMSは輸送特性に異方性があるため、SPS試料においても、切り出す方向によって多少の異方性が現れると考えられる。このため本研究では、SPS時の加圧方向と垂直な面の物性を測定するように試料を切り出して評価した。

Fig. 4にV置換多結晶試料の熱電性能の測定結果を示す。図中、(a)、(b)および(c)はそれぞれSeebeck係数 S 、導電率 σ および出力因子 $P = S^2\sigma$ の温度変化を示している。3章で述べたように、本合成条件の下では単相域は $0 \leq x \leq 0.05$ であったので、 x を0.05まで0.01ずつ変化させたSPS試料の性能を測定した。まずFig. 4 (a)のデータを詳細にみると、いずれの試料においても S は温度とともに増加し、800 K以

Fig. 4 Temperature dependence of the Seebeck coefficient S (a), electrical conductivity σ (b) and thermoelectric power factor $S^2\sigma$ (c) for the $(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)\text{Si}_7$ solid solution samples.

上の温度域では逆に減少した。無置換試料の S は813 Kで最大値220 $\mu\text{V/K}$ を示し、 S の絶対値は x の増加とともに単調に減少する傾向が見られた。 $x = 0.05$ の試料では S の最大値は186 $\mu\text{V/K}$ (809 K)にまで減少した。これらの変化は、V置換によりホールキャリア密度が単調に増加することを示している。 S が最大となる温度 T_{BD} は、全ての測定試料で殆ど変化は認められなかった。一般に T_{BD} は、少数キャリアが伝導に関与する両極性拡散の開始温度に対応しており、 E_F から伝導帯下端までのエネルギー (eV単位) を1000倍した温度 (K単位) にほぼ一致する。

次にFig. 4 (b)に示す σ の温度変化をみる。 σ は温度上昇とともに金属的に減少し、 T_{BD} よりやや高い温度で最小値を示した後に増加に転じた。室温近傍における σ の値はいずれの試料も $6-7 \times 10^4 \text{ S/m}$ 程度で大きな差は見られなかったが、800 K近傍では $x = 0$ から0.02にかけて絶対値が急激に増加した後、 $x \geq 0.02$ の試料ではほぼ $4-5 \times 10^4 \text{ S/m}$ と飽和する傾向がみられた。 σ の x 依存性が S の場合と異なるのは、 S が主にキャリア密度のみに依存するのに対し、 σ はキャリア密度に加えて、試料の微細組織に依存する移動度にも影響するからであろう。上述のようにV置換試料では、 x の増加とと

もにモノシリサイド相の晶出が抑制されることがわかっており、その結果移動度が上昇したものと推察される。

Fig. 4 (a) および (b) から算出される出力因子は $x = 0.02$ の試料で最大となり、710 K において $1.86 \text{ mW/K}^2\text{m}$ と無置換試料が同温度で示す $1.45 \text{ mW/K}^2\text{m}$ より約 30% 向上することが明らかになった。なお、 $x = 0.02$ 試料を 1200°C から 1100°C まで 1 K/h の冷却速度で凝固させた「徐冷試料」はほぼ単結晶と見なせるほどバルク試料内部の結晶方位が揃っており、この試料の a - b 面内の出力因子は 800 K で $2.33 \text{ mW/K}^2\text{m}$ と HMS 系最高の出力因子を示すことがわかっている¹⁹⁾。V の僅かな置換は、モノシリサイド相の晶出抑制とホールドープの両方の効果があるので、実用的観点からも有望視されている。熱伝導率は無置換試料と大きな差はなく、組成によらずほぼ $\kappa = 3\text{--}4 \text{ W/K}^2\text{m}$ であったことから、無次元性能指数 $ZT (= PT/\kappa)$ は無置換試料の $0.2\text{--}0.3$ 程度から最大で 0.6 (800 K) 程度までほぼ 2 倍程度上昇することが確認された。

6 HMS の熱膨張

素子材料の熱膨張に関する知見は、発電モジュールを形成する際に極めて重要なデータとなる。著者らは、高温 X 線回折実験により種々の温度で HMS の回折データを測定し、それらを Rietveld 解析して格子定数の温度変化を評価した。Fig. 5 (a)-(d) に $\text{MnSi}_{1.7387(1)}$ 組成試料の格子定数の温度変化 (昇温時) を示す²²⁾。解析には $(3+1)$ 次元の超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ を用いた。この超空間群を用いることにより、 c_{Mn} および c_{Si} 軸長の温度変化を独立して解析できる。Fig. 5 (a) および (b) から、 a 軸長および c_{Mn} 軸長は測定温度域で温度とともに線形に増加する (一般的な熱膨張) が確認された。一方、Fig. 5 (c) に示す c_{Si} 軸長は室温から 770 K 近傍

までは温度に対して直線的 ($2.504(1) + 2.7(1) \times 10^{-5} T$, 括弧内の数字は最終桁の標準偏差) に増加するものの、 770 K 以上では増加の割合 (直線の傾き) が $2.460(1) + 8.4(1) \times 10^{-5} T$ と 3 倍に急増することが明らかになった。このことは、HMS の組成が温度変化することを示しており、実際 Fig. 5 (d) に示すように室温から 770 K までは $\gamma = 1.7387(1)$ と一定であるのに対し、それ以上の温度では γ が直線的に減少することが明らかになった。 1100 K 以上の測定は試料の酸化のためできなかったが、 γ がこのまま直線的に減少すると、融解する 1420 K では $\gamma \sim 1.72$ 程度になることが予想される。逆に融液から凝固する場合を考えると、仮に液相から初晶として $\text{MnSi}_{1.72}$ 近傍組成の HMS が凝固するとすれば、温度降下とともに組成が γ リッチ側に徐々にシフトしていき、低温では Si が不足するので一部がモノシリサイドに分解することも理に適う。こう考えると、液相から固化させた HMS には常にモノシリサイドが生成し、しかも HMS の c 軸にほぼ垂直に晶出することも頷ける。3 章で、 $\gamma \sim 1.72$ 近傍の組成がモノシリサイド相の抑制に効果があると断定したのは、この事実による。

格子定数の温度変化から算出された線膨張率は a 軸および c_{Mn} 軸に対してそれぞれ、 $11.95(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ および $12.60(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と、異方性の強い構造の割にはほぼ等方的な値であった²²⁾。これらの値は Ti 等の金属の値と同程度であり、普通の金属が電極として使用可能なことを示している。 c_{Si} 軸の線膨張率も 773 K 以下では $10.71(5) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と他の軸のそれとほぼ同程度であったが、 773 K 以上では $32.81(4) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ と 3 倍近くになった。これらのことから、HMS はその熱電性能が最高になる 800 K 付近で、2 種類の構造単位が c 軸方向に異なる線膨張率を示しながら組成が変化する特徴 (欠陥) を内在していることがわかる。

Fig. 5 Temperature evolution of the lattice parameters a (a), c_{Mn} (b), c_{Si} (c) and γ (d), of the $\text{MnSi}_{1.7387(1)}$ sample²²⁾. Reprinted from J. Alloys Compd., Vol. 616, Y. Kikuchi, T. Nakajo, K. Hayashi, Y. Miyazaki, High temperature X-ray diffraction study on incommensurate composite crystal $\text{MnSi}_{\gamma} - (3+1)$ -dimensional superspace approach, p. 263-267, Copyright (2014), with permission from Elsevier.

7 結 言

HMS の克服すべき課題と、その解決に向けた著者らの最近の研究を紹介した。これまでの視点とは異なる、結晶構造に関連する特徴に着目することにより、ある程度の素子性能の向上を図ることはできたが、実際のモジュール応用を見据えた場合、使用想定温度域で HMS の異常な熱膨張およびそれに付随する組成変化を抑制する必要がある。その鍵となるのは、無置換試料のそれとはやや離れた γ の値をもつ合金であると著者らは考えている。

文 献

- 1) V. K. Zaitsev: CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. D. M. Rowe, New York, CRC Press (1995) chap. 25.
- 2) M. I. Fedorov, V. K. Zaitsev: Thermoelectrics Handbook Macro to Nano, ed. D. M. Rowe, Boca Raton, CRC Press (2006) chap. 31.
- 3) Y. Miyazaki, Y. Kikuchi: Thermoelectric Nanomaterials, Springer Series in Materials Science, eds. K. Koumoto and T. Mori, Heidelberg, Springer (2013) chap. 7.
- 4) Y. Miyazaki: J. Japan Inst. Met. Mater., **79** (2015) 530-537.
- 5) Y. Miyazaki: Materia Japan, **55** (2016) 307-310.
- 6) U. Gottlieb, A. Sulpice, B. Lambert-Andron, O. Laborde: J. Alloys Compd., **361** (2003) 13-18.
- 7) O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny, A. Wittmann: Monatsh. Chem., **95** (1964) 1527-1537.
- 8) G. Flieher, H. Völlenkle, H. Nowotny: Monatsh. Chem., **98** (1967) 2173-2179.
- 9) G. Zwillling, H. Nowotny: Monatsh. Chem., **104** (1973) 668-675.
- 10) Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani, K. Yubuta: Phys. Rev. B, **78** (2008) 214104-1-214104-8.
- 11) H. Nowotny: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, eds. L. Eyring and M. O'Keeffe, North Holland, Amsterdam, (1970) 223-237.
- 12) Y. Miyazaki: Neutron Diffraction, ed. I. Khidirov, Intech Open Access Book, Rijeka, (2011) chap. 11.
- 13) D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, A. B. Filonov, V. E. Borisenko, N. N. Dorozhkin: Phys. Rev. B, **77** (2008) 075205-1-075205-9.
- 14) R. DeRidder, G. van Tendeloo, S. Amelinckx: Phys. Stat. Sol. (a), **33** (1976) 383-393.
- 15) H. Q. Ye, S. Amelinckx: J. Solid State Chem., **33** (1976) 383-393.
- 16) H. Okamoto: Binary Alloy Phase Diagrams vol. 3, ASM Handbook, ed. H. Baker, The Materials Information Society, (1999) 2-289.
- 17) T. Kojima, I. Nishida, T. Sakata: J. Cryst. Growth, **47** (1979) 589-592.
- 18) I. Aoyama, M. I. Fedorov, V. A. Zaitsev, F. Y. Solomkin, I. S. Eremin, A. Y. Samunin, M. Mukoujima, S. Sano, T. Tsuji: Jpn. J. Appl. Phys., **44**, (2005) 8562-8570.
- 19) Y. Miyazaki, H. Hamada, K. Hayashi, K. Yubuta, J. Electr. Mater., (2017) in press.
- 20) Agne Periodic Table, eds. S. Tanuma et al., AGNE Gijutsu Center, (2007).
- 21) Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta, T. Kajitani: Jpn. J. Appl. Phys., **50** (2011) 035804-1-035804-5.
- 22) Y. Kikuchi, T. Nakajo, K. Hayashi, Y. Miyazaki: J. Alloys Compd., **616** (2014) 263-267.