

部分元素置換と微細構造制御を行った FeSi₂ 焼結体の熱電特性

大瀧, 倫卓
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

小椋, 大輔
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

江口, 浩一
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

荒井, 弘通
九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻

<https://doi.org/10.15017/17294>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 15 (1), pp.1-8, 1993-06-01. 九州大学大学院総合理工学研究科

バージョン：

権利関係：



部分元素置換と微細構造制御を行った FeSi₂ 焼結体の熱電特性

大 瀧 倫 卓*・小 椋 大 輔**
江 口 浩 一*・荒 井 弘 通*

(平成5年2月26日 受理)

Thermoelectric Properties of Sintered FeSi₂ with Fe-site Substitution and Microstructural Modification

Michitaka OHTAKI, Daisuke OGURA, Koichi EGUCHI, and Hiromichi ARAI

Partial substitution of Cr, Mn, Co, or Ni for Fe in FeSi₂ led to stably semiconducting FeSi₂, of which *p*-type appeared with Cr and Mn whereas Co- and Ni-substitution caused *n*-type. Substitution of other various transition and non-transition metals for Fe significantly varies the microstructure of sintered samples. Consequently, the thermoelectric power increases and the electrical conductivity decreases with decreasing relative density of the samples. On the other hand, H₂ reduction of a thin oxide layer on the surface of the sintered samples notably improved the thermoelectric power without changing the electrical conductivity. Microstructural modification by varying the particle size of the powders for the sintering procedure revealed that the sample consists of the most coarse particles attained the maximum value of the thermoelectric figure of merit since the coarse particles decreased the surface area and the thermal conductivity of the sintered body.

1. 緒 言

物体の両端に温度差を与えると起電力が生じる現象を Seebeck 効果という。この現象は熱電対による温度計測の形で身近に利用されている。物体の高温端と低温端の温度を T_H と T_L 、それぞれの電位を V_H と V_L とすると、発生する熱起電力は $\Delta V = V_H - V_L$ であり、熱電能の尺度となる単位温度差当りの熱起電力は Seebeck 係数と呼ばれ、

$$S = -\frac{V_H - V_L}{T_H - T_L} \quad (1)$$

で定義される。

高温端と低温端に外部回路を接続すれば、熱起電力により電流が取り出せる。これが熱電発電である。金属の Seebeck 係数は一般に小さいが、半導体では大きな値を取り、*p* 型半導体では正、*n* 型半導体では負となるので、取り出す電圧を増大させるために *n* 型

と *p* 型の半導体を組み合わせる。このような素子を熱電素子と呼び、素子を形成する材料の性能を評価するパラメータとして、 $Z[K^{-1}] = S^2 \sigma / \kappa$ で定義される性能指数 (figure of merit) がある。ここで S は Seebeck 係数、 σ は導電率、 κ は熱伝導率である。Seebeck 係数が大きいほど起電力は大きくなるが、内部抵抗による損失を抑えるためには導電率も高い必要があり、さらに素子に十分な温度差を与えるためには熱伝導率が小さいことが要求される。性能指数や Carnot 効率が大きいほど熱電素子のエネルギー変換効率は高くなる。同種の物質間では熱伝導率はあまり変わらないので、出力因子 (power factor) と呼ばれる $S^2 \sigma [W/mK^2]$ でも大体の評価ができる。熱電素子1個当たりの開回路電圧は数百 mV 程度で太陽電池や燃料電池などに比べて必ずしも大きくないが、内部抵抗が小さいため大電流を取り出すことができ、直列に接続すれば昇圧も容易で、さらに極めて小型で軽量という特徴がある。

現在実用化されている高温用熱電材料としては Si-Ge 系合金があり、主としてコストがあまり問題にさ

*材料開発工学専攻

**材料開発工学専攻修士課程

れない宇宙・軍事用に用いられている。遷移金属ケイ化合物は耐熱材料として研究されてきた物質群で、なかでも FeSi_2 は比較的大きな Seebeck 係数と導電率を持ち、原料である鉄とシリコンが安価に入手できるうえ低純度の工業用原料からも十分な熱電性能が得られ、高温大気中でも使用可能な熱電材料として注目されている。Si/Fe=2 の組成を持つ合金は、Piton と Fay による部分状態図によると 1485K の共晶温度と 1259K の包析温度の間では FeSi (ϵ 相) と Fe_2Si (α 相) との共晶合金で、これは金属的伝導性を示すが、1259K 以下では半導体相である化学量論比の FeSi_2 (β 相) に転移する¹⁾。 β 相 FeSi_2 自体は真性半導体で、製法に敏感で n 型にも p 型にもなるが、Fe サイトに数 atom% の他元素を置換固溶させると、Co 置換²⁾³⁾では n 型、 $\text{Al}^{2)3)}$ あるいは $\text{Mn}^{4)5)}$ 置換では p 型の安定な半導体になる。同じ結晶構造で p 型と n 型が得られるので p - n 接合を容易に形成することができ、焼結体として用いられるため製法も従来のセラミックス技術が流用できるという利点がある。

Al, Mn, Co ドープした FeSi_2 の伝導機構については前述のように多くの報告があるが、これら以外の元素の置換効果についてはあまり研究例がない。さらに Si-Ge 合金⁶⁾や多孔性 $\text{SiC}^{7)}$ の微細構造と熱電性能の関係については研究されているが、 FeSi_2 は一般に粉末焼結体として使用されるにもかかわらず FeSi_2 焼結体の微細構造が熱電性能に与える影響についてはほとんど報告されていない。そこで本研究では、まず FeSi_2 の Fe サイトを種々の金属元素で部分置換した場合の熱電特性への影響を検討した。さらにこれらの部分元素置換が焼結体の微細構造を大きく変えることがわかったので、微細構造の熱電性能への影響を調べ、焼結体を構成する粒子径の変化や表面処理などの微細構造制御によって FeSi_2 焼結体の熱電性能の向上を試みた。

2. 実験

2.1 試料調製

FeSi_2 およびその部分置換体 $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ の焼結体は構成元素単体から調製した。原料粉末をボールミルで 24 時間以上粉碎混合したのち $1 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 以下の真空中で 1523K で溶融し、炉冷して得られたインゴットを再び粉碎して 14MPa の圧力でペレット状に一軸加压成型した。これを真空中 1423K で 3 時間焼結したのち、空气中 1123K で 50 時間焼鈍して β 相へ相転移

させた。この相転移は 50 時間の焼鈍ですでに完結しており、さらに焼鈍時間を延長しても X 線回折パターンにも伝導挙動にも変化はないことを確認した。粉末 X 線回折は理学電機製 RINT1400 粉末 X 線回折装置で $\text{CuK} \alpha$ 線を用いて測定し、格子定数は Si を内部標準として最小自乗法を用いて算出した。SEM 像の観察と EDX による組成分析には日本電子製 JSM-T330A 走査型電子顕微鏡を使用し、XPS スペクトルは島津製作所製 ESCA-850 X 線光電子分光装置で測定した。焼結体の相対密度は Archimedes 法により求めた。

2.2 熱電特性の評価

Seebeck 係数および導電率測定用の試料は焼結体ペレットから低速精密切断器を用いて $15\text{mm} \times 10\text{mm} \times 4\text{mm}$ 程度の直方体に切り出し、表面を #2000 までの SiC 耐水研磨紙で研磨してから、長手方向の両端面に白金メッシュ、中央部 2 ヲ所に白金線を白金ペーストで焼き付けた。Seebeck 係数と導電率の同時測定は Fig. 1 に示すような試料配置とし、窒素雰囲気中で室温から約 1200K までの温度範囲で行った。各測定温度において温度が定常になるまで十分に待ったのち、試料両端に圧着した白金板を電流端子として電流を数秒間ずつ反転して印加し、試料中央部の白金線を電圧端子として直流 4 端子法で導電率を測定した。Seebeck 係数の測定では試料ホルダー先端部の白金ヒーターで試料両端に 5K 以内の温度差を与え、定常状態に達した後に試料両端に圧着した 13% 白金ロジウム-白金熱電対で温度差を測定するとともに、熱電対の白金脚を用いて試料両端に現れる熱起電力を測定した。各温度で温度勾配を 4 ~ 5 点変え、温度差に対する熱起電力のプロットの傾きからその温度における Seebeck 係数を求めた。熱伝導率測定には真空理工製

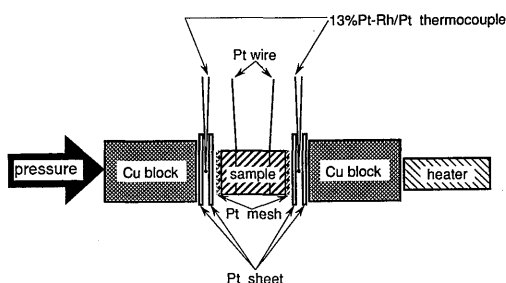


Fig. 1 Schematic view of the experimental setup for the simultaneous measurement of the Seebeck coefficient and the electrical conductivity.

TC-7000 熱定数測定装置を用い、試料は直径約 10mm、厚さ 1~2mm のディスク状に切り出して、非定常法であるレーザーフラッシュ法で熱拡散率と比熱を測定し、熱伝導率を求めた。測定は室温から約 1100K までの温度範囲で真空中で行った。

3. 結果および考察

3.1 $\text{Fe}_{1-x}\text{MxSi}_2$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) の熱電特性

第一遷移系列において Fe の両側に位置する第 6 族から第 10 族の Cr, Mn, Co, および Ni を Fe サイトに 3~10atom% 部分置換した $\text{Fe}_{1-x}\text{MxSi}_2$ を調製した。各試料の粉末 X 線回折パターンはほとんど同一で、い

れもほぼ単相の FeSi_2 と微量の FeSi 相のみから成っており、置換元素由来の不純物相の出現は認められなかった。Si を内部標準として求めた格子定数の変化を Fig. 2 に示す。Cr, Mn 置換体では置換量の増大に伴って c 軸長は伸びるが、a 軸長は不変か、またはわずかに減少した。これに対して、Co および Ni 置換体では a 軸長が伸長した。Mn, Co 置換試料の格子定数変化の傾向は従来の報告³⁾⁸⁾と一致した。以上の結果から、置換元素はいずれも Fe サイトに固溶しているものと考えられる。

各試料の Seebeck 係数の温度依存性を Fig. 3 に示す。無置換試料は室温付近では n 型であるが、400K 以上では Seebeck 係数は急激に 0 へ近付き、700K 以上では p 型に転移して極めて小さな正の値を取る。これに対し、置換試料の Seebeck 係数は全測定温度領域において Cr, Mn 置換試料では正、Co, Ni 置換試料では負で、それぞれ安定した p 型および n 型半導

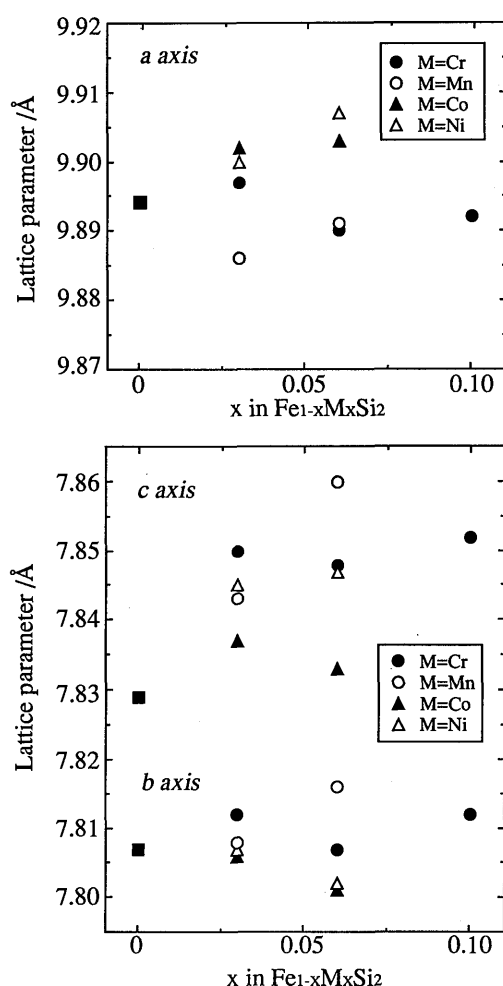


Fig. 2 Variation in the lattice parameters of $\text{Fe}_{1-x}\text{MxSi}_2$ ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$).

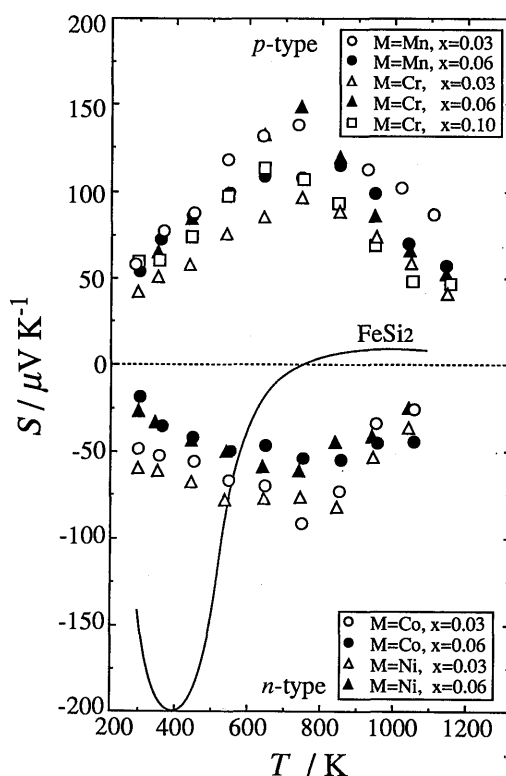


Fig. 3 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of $\text{Fe}_{1-x}\text{MxSi}_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$).

性を示した。これらの伝導型はそれぞれ Fe に対する低原子価および高原子価置換に対応しているが、いずれの伝導型でも Seebeck 係数は 750K 付近で極値を取り、これ以上では絶対値は単調に減少した。Fig. 4 に示す導電率の温度依存性から、すべての試料において導電率は約 800K 以上で急激に増大しており、これ以上では固有伝導領域にあると考えられるので、750K 以上で Seebeck 係数が大きく減少するのは正負両方のキャリアが大量に生成し始めるためと考えられる。Cr ($x=0.06$) 置換試料を除いて置換量の多い方が、Seebeck 係数の絶対値は小さく導電率は大きい。これはキャリア濃度の増大によることが一般的な広いバンドモデルから予測される。 p 型で Mn, n 型では Co

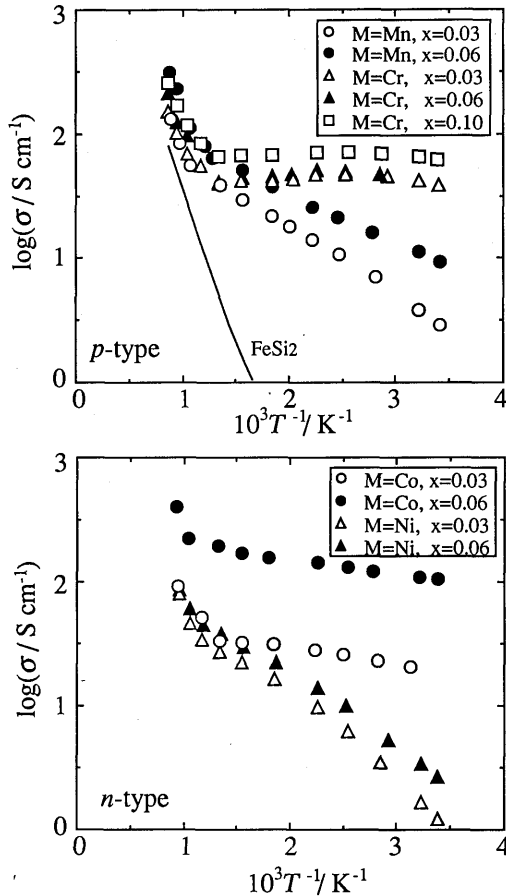


Fig. 4 The Arrhenius plots for the electrical conductivity of $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$).

置換試料において、より大きな Seebeck 係数の絶対値が得られた。

ドーパされた FeSi_2 の比較的低温域における伝導機構は、かなり局在化した電子が周囲の格子の歪を引きずりながら飛び移るスモールポーラロン伝導であると報告されており²⁾、この場合には熱活性化的にキャリアの移動度が増大し、導電率 σ の温度依存性は次のように表される。

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a + E_h}{kT}\right) \quad (2)$$

ここで A は定数とし、 E_a はキャリアであるポーラロンの生成に要するイオン化の活性化エネルギー、 E_h はキャリアのホッピングの活性化エネルギー、 k は

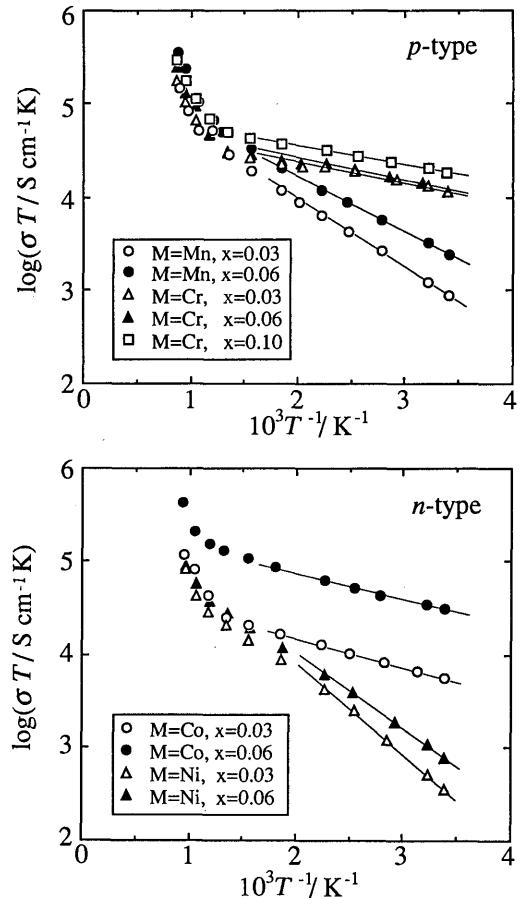


Fig. 5 The Arrhenius plots for σT of $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$).

Boltzmann 定数, T は絶対温度である。(2)式から $1/T$ と $\log \sigma T$ が直線関係にあることがわかる。これを各試料についてプロットしたのが Fig. 5 で, 低温域で良好な直線関係が得られており, この傾きから $E_a + E_h$ が求められる。一方, 導電率の Arrhenius プロットの固有伝導領域における傾きからは価電子帯と伝導帯とのバンドギャップ E_g が得られる。さらに Fig. 4 の約 500K から約 750K の間に見られる直線的な部分では, (2)式の $1/T$ の寄与がないことから移動度が温度に依存していないと考えられる。一般に $E_h \ll E_a$ であることからこの直線部分は $E_h \approx kT$ となってキャリア生成の温度依存性が支配的になる領域と考えられるので, この部分の傾きから E_a を算出した。得られた活性化エネルギーを Table 1 にまとめた。固有伝導

Table 1 Hopping energy, E_h , and activation energy, E_a , for the small polaron conduction of $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$

M	x	E_h/eV	E_a/eV
—	0.00	0.03	0.12
Mn	0.03	0.05	0.10
	0.06	0.01	0.09
Cr	0.03	0.05 ^{a)}	—
	0.06	0.06 ^{a)}	—
	0.10	0.04 ^{a)}	—
Co	0.03	0.03	0.03
	0.06	0.03	0.02
Ni	0.03	0.11	0.08
	0.06	0.07	0.09

a) $E_h + E_a$.

領域では金属伝導相への転移が重畳してくるので E_g の評価は難しい場合があるが, 無置換体の E_g は 0.89eV で文献値の 0.85⁹⁾, 0.94⁵⁾, 0.98eV⁴⁾ とよく合致していた。 E_g は Mn 置換体では 0.82~0.85eV, Cr 置換体では 0.73eV 程度まで低下した。これはキャリア濃度の増大に伴ってバンドギャップが狭まるためと説明されている。ホッピングの活性化エネルギー E_h は 0.03eV 程度と既報の値に近く, 置換元素によってもあまり違いはないが, キャリア生成の活性化エネルギー E_a は大きく異なっている。無置換体および Mn, Ni 置換体では E_a は 0.1eV 程度あるが, Co 置換体では約 0.02eV と大きく減少し, Cr 置換体ではほぼ 0

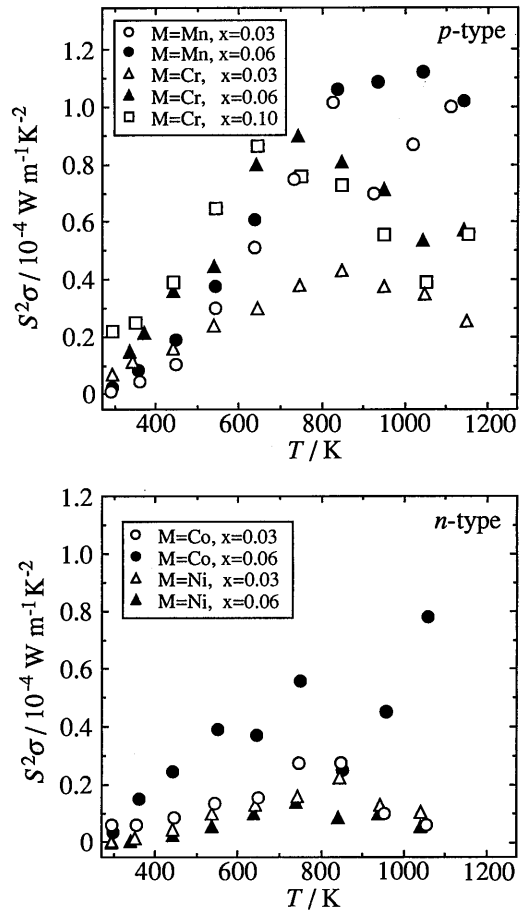


Fig. 6 Temperature dependence of the power factor of $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ ($M=\text{Fe, Cr, Mn, Co, Ni}$).

となって E_h から分離できなかった。これは Co や Cr 置換体は極めてキャリアを生成しやすく, 常温付近ですでに枯渇領域にあることを示唆している。

Seebeck 係数と導電率から計算した出力因子 $S^2 \sigma$ を Fig. 6 に示す。大きな Seebeck 係数の絶対値を示す温度領域がドーピングにより高温側に広がったため出力因子は無置換試料より著しく大きくなり, さらに導電率の向上により, p 型では Mn ($x=0.06$), n 型では Co ($x=0.06$) 置換体で最大となった。最も大きな出力因子は 1000K における p 型の $1.1 \times 10^{-4} \text{W/mK}^2$ であった。

3.2 $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ の微細構造と熱電特性

FeSi_2 の化学量論比の仕込み組成から得られる試料

には、前節で述べたように FeSi₂ 相に加えて微量の FeSi 相が含まれており、これは系が Si 不足の状態であることを示唆している。わずかに Si 過剰側の仕込み組成で最も高い熱電能が得られるという報告もある¹⁰⁾ので、Si/Fe の組成比について検討した。FeSi_{2+x} ($x=0\sim0.15$) の仕込み組成で調製した FeSi₂ はいずれも 800K 程度まで n 型半導性を示し、Seebeck 係数の温度依存性も類似していたが、Seebeck 係数の絶対値は $x=0.10$ で最大となった。一方、この組成範囲では各試料の導電率はほとんど同じだったので、FeSi_{2.1} を出発組成として種々の元素置換を行った。

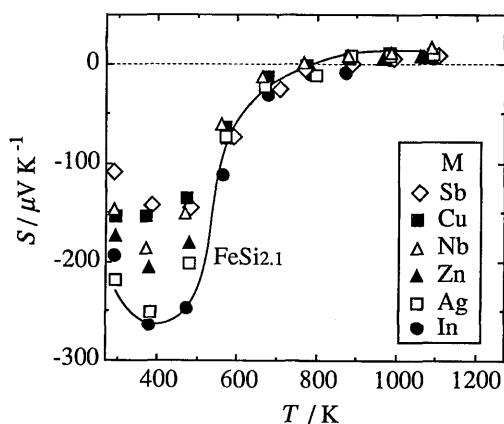


Fig. 7 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of Fe_{0.97}M_{0.03}Si_{2.1} (M = Fe, Cu, Sb, Nb, Zn, Ag, In).

Fe_{0.97}M_{0.03}Si_{2.1} (M=Cu, Sb, Nb, Zn, Ag, In) のすべての試料の X 線回折パターンは無置換試料 (M=Fe) のものとほとんど同一で、いずれも置換元素は Fe サイトに固溶しているものと考えられる。Fig. 7 に各試料の Seebeck 係数の温度依存性を示す。M=Cr, Mn, Co, Ni の場合と異なり、すべての置換試料は無置換試料と同様の n 型半導性を示し、前節で見られたような明瞭なドーピング効果は認められなかったが、Cu および Sb 置換試料では Seebeck 係数は大きく減少するとともに導電率が増大した。試料断面の SEM 観察を行ったところ、置換元素によって焼結体試料の微細構造が大きく異なり、特に Cu や Sb 置換では試料の緻密化が著しいことがわかった。FeSi₂ の融点は 1485K であるが、二元系合金の相図¹¹⁾によれば Fe と Sb の組み合わせでは 34.6atom% Sb で 1269K、Si-Cu 系では 70atom% Cu で 1075K とかなり低融点の相を形成

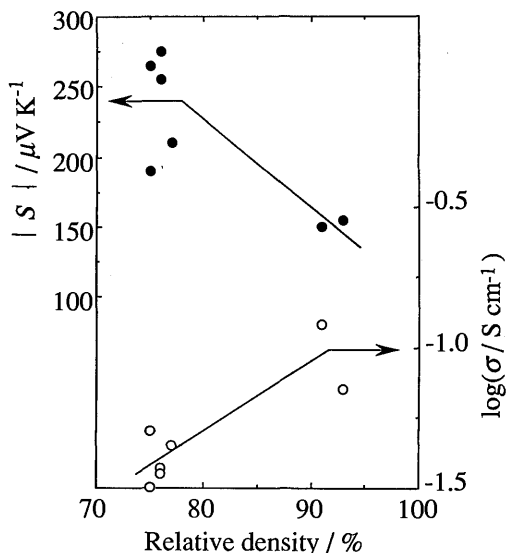


Fig. 8 The dependence of the electrical conductivity and the Seebeck coefficient on the relative density on the sintered Fe_{0.97}M_{0.03}Si_{2.1} (M = Fe, Cu, Sb, Nb, Zn, Ag, In).

するので、これらの試料の緻密化は少量の低融点相による液相の生成に起因するものと考えられる。焼結体試料の相対密度と熱電特性との関連を調べたところ、Fig. 8 のように相対密度が高いほど導電率は高く、Seebeck 係数の絶対値は小さくなるという傾向が認められた。一方、導電率の温度依存性から求めた E_g , E_a , E_b と相対密度の間には明確な相関は見られず、緻密化によって導電パスは広がると考えられるものの導電機構における本質的な変化はないものと思われた。

3.3 FeSi₂ 焼結体の微細構造制御による熱電性能の向上

前節のように焼結体の微細構造は FeSi₂ の熱電性能に大きく影響し、特に導電挙動に影響を与えずに Seebeck 係数を変化させることが示唆されたので、微細構造の大きく異なる 3 種類の焼結体を作成して熱電特性を検討した。原料粉末を熔融して得た単一のインゴットから、アルミナ鉢で粉碎しただけの粉体と、これをさらにナイロン製ボールミルで 1 週間粉碎した粉体を調製し、前者を粉体 II、後者を粉体 I、両者の等量混合物を粉体 III とした。SEM 観察から、最大粒子径は粉体 II が 200 μm 以下、粉体 I が 50 μm 以下であることがわかった。これら 3 種類の粉体から作製した焼結体試料は、Fig. 9 の SEM 像に示すように出

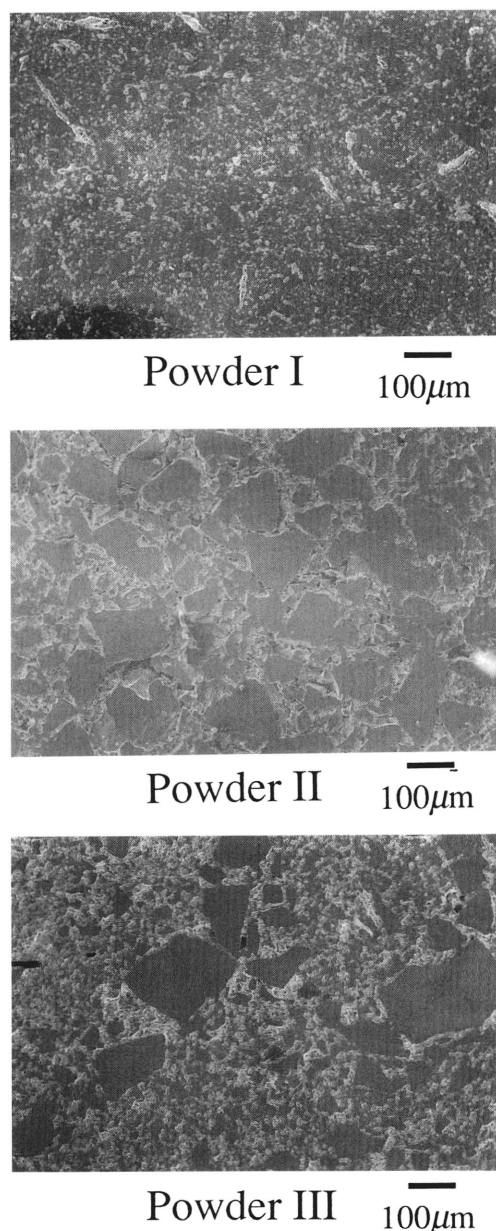


Fig. 9 Scanning electron micrographs of the cross sections of FeSi_2 sintered from the powders of the different particle sizes.

発粉体の粒子径をよく反映した微細構造を持っていた。粉末X線回折やEDX測定から、各試料のバルク組成や結晶相は同一であり、粒子の組成の粒径依存性もな

いことが確認された。

空气中で焼鈍した後の各試料の Seebeck 係数の温度依存性を Fig. 10 に示す。同一組成であるにもかかわらず Seebeck 係数の値は大きく異なり、その絶対値は粉体 I 由来の試料で最も小さく、次いで粉体 III であり、粉体 II で最大となった。一方、導電率の温度依存性は、各試料ともほとんど同じであり、このため出力因子は粉体 II 由来の焼結体試料で最も大きくなった。粉体の物理的な粒子径のみでこれほど Seebeck 係数が変化するとは考えにくい。ため、試料の XPS スペクトルを測定したところ、試料表面には SiO_2 を主体とする酸化物層が存在することがわかった。これは、一般に遷移金属ケイ化物が高い耐熱性を示すのは表面に薄い酸化物被膜が形成されるためであるという事実と一致する¹²⁾。そこで粉体 II 由来の焼結体を 1073K の水素中で10時間還元処理したところ、Fig. 10 に示すようにさらに Seebeck 係数の絶対値が増大した。この試料を再び 1073K の空气中で酸化処理したところ、Seebeck 係数はほぼ還元処理前の値に戻った。さらに、粒子径の小さい粉体 I 由来の試料についても同様の現象が認められ、Seebeck 係数の変化の幅は粉体 II よりも大きくなった。一方、導電率の値には酸化または還

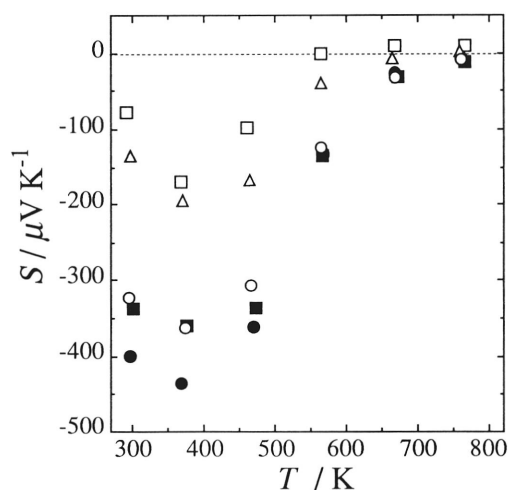


Fig. 10 Temperature dependence of the Seebeck coefficient of FeSi_2 sintered from the powders of the different particle sizes.

□, Powder I; △, Powder II; ○, Powder III. Closed symbols denote the values for Powder II after the post-treatment at 800°C: ●, in H_2 ; ■, subsequently in O_2 .

元処理による変化はほとんど認められない。これらの結果は FeSi₂ 焼結体の粒子表面の酸化物被膜が導電率を変化させることなく熱電能を低下させていることを示唆している。粒子径の大きい試料では表面積が小さく酸化物被膜の影響が少ないため、空気中での焼鈍後でも大きな Seebeck 係数を示したものと思われる。

性能指数を用いて熱電特性を評価するために粉体 I および II 由来の試料の熱伝導率を測定したところ、**Fig. 11** に示すように粒子径の大きい粉体 II 由来の試料の方が室温での熱伝導率は小さく、結果として性能指数はさらに向上していた。熱伝導率の温度依存性は Birkholz らの結果と同様の挙動を示したが、その値は全測定温度領域で約 1/2 であり、多孔質な微細構造を持つために細孔表面での熱流の散乱が著しいものと推測される。以上の結果から、構成粒子径の最適化や粒子の表面処理などの微細構造制御により FeSi₂ 焼結体の熱電性能の向上が図れることがわかった。

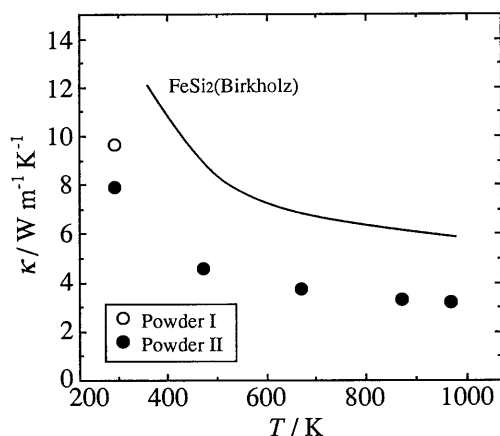


Fig. 11 The thermal conductivity of FeSi₂ sintered from the powders of the different particle sizes.

○, Powder I; ●, Powder II.

4. 結 論

FeSi₂ 焼結体の熱電特性における部分元素置換効果と微細構造の影響を検討した。Fe に隣接する第一遷移系列元素である Cr, Mn, Co, Ni は Fe サイトに置換固溶し、前 2 者は *p* 型、後 2 者は *n* 型の安定した半

導性をもたらした。いずれの試料もスモールポーロンによると思われるホッピング的な伝導挙動を示し、ホッピングの活性化エネルギーにはあまり変化はなかったが、不純物伝導領域におけるキャリア生成の活性化エネルギーは Cr と Co 置換試料で著しく小さくなった。さらに種々の金属元素による部分置換を試みたところ、焼結体の微細構造の変化に伴って導電率や Seebeck 係数が大きく変化することがわかった。FeSi₂ 焼結体を還元処理すると導電率は変化することなく Seebeck 係数が向上するため、粒子表面に形成される酸化物被膜は焼結体試料の Seebeck 係数を低下させていると考えられる。粒子径が大きいほど酸化物被膜の影響は少なく熱伝導率も低下するので、粗大粒子から調製した試料で最大の性能指数が得られ、微細構造の制御により焼結体の熱電性能を向上できることが明らかになった。

謝 辞

レーザーフラッシュ法による熱伝導率測定に関して御協力頂いた九州工業技術試験所の山田泰弘氏に深謝致します。

参 考 文 献

- 1) P. J. Piton and M. F. Fay, *C. R. Acad. Sci.*, **C266**, 154 (1968).
- 2) U. Birkholz and J. Schelm, *Phys. Status Solidi*, **27**, 413 (1968).
- 3) J. Hess and R. Bucksch, *J. Mater. Sci.*, **5**, 272 (1970).
- 4) T. Kojima, *Phys. Status Solidi*, **111**, 233 (1989).
- 5) I. Nishida, *Phys. Rev. B*, **7**, 2710 (1973).
- 6) D. M. Rowe and V. S. Shukla, *J. Appl. Phys.*, **52**, 7421 (1981).
- 7) K. Koumoto, M. Shimohigoshi, S. Takeda, and H. Yanagida, *J. Mater. Sci. Lett.*, **6**, 1453 (1987).
- 8) P. Y. Dusaosoy, J. Protas, R. Wandji, and B. Roques, *Acta Cryst.*, **B27**, 1209 (1971).
- 9) U. Birkholz and J. Schelm, *Phys. Status Solidi*, **34**, K177 (1969).
- 10) M. Komabayashi and S. Ido, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **29**, 1118 (1990).
- 11) "Binary Alloy Phase Diagrams", ed. by T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Bennett and H. Baker, American Society for Metals, Metals Park, 1986.
- 12) 西田勲夫, 材料科学, **15**, 72 (1978).