

文書の種類として、以下の四つから一つを選択してください。 () 学術論文 (原著論文), () 学術論文 (レビュー論文), (O) 技術論文 (原著論文), () 技術論文 (レビュー論文)	
常圧焼結を用いた Sb ドープ多孔質 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ の製造方法と熱電特性 Thermoelectric properties and manufacturing method of Sb-doped porous $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ using pressure-less sintering	
高畑 宏章 ^{a)*} , 安田 和正 ^{a)} , 豊田 丈紫 ^{b)} , 的場 彰成 ^{b)} , 小矢野 幹夫 ^{c)} Hiroaki Takahata ^{a)*} , Kazumasa Yasuda ^{a)} , Takeshi Toyoda ^{b)} , Akinari Matoba, Mikio Koyano ^{c)}	
Corresponding Author: h.takahata@hakusan-mfg.co.jp	
a) 株式会社白山, 〒920-8203, 石川県金沢市鞍月 2-2 b) 石川県工業試験場, 〒920-8203, 石川県金沢市鞍月 2-1 c) 北陸先端科学技術大学院大学, 〒923-1292, 石川県能美市旭台 1-1	
a) 2-2 Kuratsuki, Kanazawa, Ishikawa 920-8203, Japan, Hakusan Inc. b) 2-1 Kuratsuki, Kanazawa, Ishikawa 920-8203, Japan, Industrial Research Institute of Ishikawa. c) 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 920-1292, Japan, Japan Advanced Institute of Science and Technology.	
Abstract For thermoelectric power generation using waste heat, thermoelectric materials with a high figure of merit (zT) below 473 K are suitable. $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ is a potential option; however, since it shows high performance around 700 K, it is desirable to achieve a higher zT at lower temperatures. In this study, $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ was developed to achieve a higher zT at lower temperatures through porous treatment. For the widespread use of thermoelectric conversion technology, a scalable manufacturing method for thermoelectric materials is needed. Our group developed manufacturing methods for “Sb-doped porous $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ ” using pressure-less sintering, which is relatively inexpensive and improves productivity compared to hot pressing or spark plasma sintering. The maximum zT of “Sb-doped porous $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ ” obtained by the developed manufacturing method is 0.95 at 423 K.	
Keywords thermoelectric; porous; pressure-less sintering; magnesium tin silicide; manufacturing method	
Received: 30/9/2024; Accepted: 18/4/2025; Published online: 5/8/2025	

1. はじめに

産業活動によって生じる熱のうち、利用されずに排出される熱の多くが 473 K 以下である¹⁾。よって、排熱を利用して熱電発電を行う場合、常温から 473 K 付近で熱電性能の優れた材料が必要とされている。この温度域で現在実用化されている熱電材料として BiTe 系の熱電材料が知られているが、構成元素の Bi, Te が希少でありコストが高いこと、Te が毒性を持つことなどの課題がある。そのため、BiTe 系に代わる熱電材料の実用化が期待されている。構成元素が毒性をもたず、地球上に豊富に存在する元素で構成される Mg_2Si は安価であることから、環境負荷を抑えることと熱電デバイスのコストを低減することが可能である。また、Si サイトの一部を Sn で置換した $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ も高い熱電特性を示す材料として知られている^{2,3)}。 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ は Mg_2Si と Mg_2Sn の固溶体であり、結晶構造は逆蛍石型である⁴⁾。また、 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ は Si と Sn の組成比を変化させることによって、熱電性能が変化する⁵⁾。例えば、 $\text{Mg}_2\text{Si}_{(1-x)}\text{Sn}_x$ とした場合、 $0.2 < x < 0.8$ 付近で熱伝導率が小さくなり、 $x=0.6$ 付近でゼーベック係数が負の最大になる。また、 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ はドーパントの種類によって p 型、n 型にもなるが、その中でも少量の Sb

をドーブした $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ は高い n 型の熱電性能を有することが報告されており、その無次元性能指数 $zT = \sigma S^2 \kappa^{-1} T$ (σ : 電気導電率, S : ゼーベック係数, κ : 熱伝導率, T : 絶対温度) の最大値は、700 K において $zT = 1.3$ を示すことが報告されている⁶⁾。一方で、323 K や 423 K 付近における zT はそれぞれ約 0.5, 0.8 であり、 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ を用いて効率よく排熱発電する場合には、 zT のさらなる向上が必要である。また、排熱を利用して熱電発電を行う場合、多数の熱電モジュールを電気回路で直列接続して利用するため、デバイスの品質に直結する安定した性能の熱電材料を大量生産する必要がある。

一般的な $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ の製造は、材料の単相試料を安定的に得るため、通電プラズマ焼結法 (SPS) や加圧焼結法 (HP) で用いられることが多い。これらの方法は生産性があまり高くないという課題がある。そこで、本研究では設備コストが安価であり、生産性の向上が可能な常圧焼結法に着目した。これは、2 度の常圧焼結を採用することで品質の安定化を実現し、後段の焼結プロセス時に添加材を加えることで微細な多孔質化組織を形成するとともに、Si と Sn の組成比の異なる微細組織の制御が可能になるためである⁷⁾。本研究では 2 段階の常圧焼結法

を用いることで、高い熱電性能を持つ「Sb ドープ多孔質 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 」を安定して製造する方法の開発に取り組んだ。

2. 実験方法

2.1 「Sb ドープ多孔質 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 」の製造

Fig. 1 に「Sb ドープ多孔質 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 」の製造プロセスを示す。一次焼結工程は Mg, Si, Sn 及び Sb を出発原料とし、所定の組成比に秤量して、混合、タブレット化して一次焼結する。次に一次焼結品を粉碎後に添加材(造孔材)を加えて再度、混合、タブレット化後に二次焼結を実施することで「Sb ドープ多孔質 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 」が得られる。一次焼結工程は各原料粉の混合粉末を常圧焼結するため、融点の低い Sn を含むことから固相-液相反応を伴う工程である。そのため、タブレットの形状保持と Sn 合金化の促進を目的とした一次焼結の温度パターンを導き出した(Fig. 2)。また、二次焼結工程は、一次焼結体を粉碎、有機物を造孔材として添加した混合粉末を常圧焼結し、多孔質組織と Si と Sn の組成の異なる微細組織を形成した「Sb ドープ多孔質 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 」を得る工程である。

一次焼結工程は、混合方法、成型方法の条件を検討した。また、二次焼結工程は、添加する造孔材の種類および成型方法の条件を検討した。

以下に「Sb ドープ多孔質 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 」の試料作製方法を示す。原料として Mg (99.5%, 180 μm), Sn (99.9%, 38 μm), Si (99.9%, 5 μm), Sb (99%, 38 μm) ((株) 高純度化学研究所) である粉末を用いた。各原料粉末を Mg : 2.16, Sn : 0.63, Si : 0.35, Sb : 0.02 のモル比となるように、それぞれ秤量し、V 型混合機 (VK-1, (株) 入江商会) にて 15min 混合した。次に、混合粉末を $\phi 20$ の金型を用いて、面圧 65MPa でタブレット状にプレス成型した。成型したタブレットを焼結炉に投入し、Ar フロー、大気圧で一次焼結し、一次焼結体を得た。その後、一次焼結体を乳鉢、乳棒を用いて粉碎した後、すり潰した一次焼結体の粉末に対しセルローズ粉末(38 μm pass)を 3.7 mass% となるように秤量、混合した。この混合粉末を $\phi 20$ の金型を用いて 65 MPa の圧力で仮成型した後、冷間静水圧加压装置 Dr.CHEF (神戸製鋼) にて、400 MPa の圧力でプレスした。得られたタブレットは Fig. 3 の温度パターンを用いて、673K 以下の焼結前半を真空中、673K 到達後 0.08MPa の圧力の Ar 雰囲気 に置換し、温度パターンに沿って二次

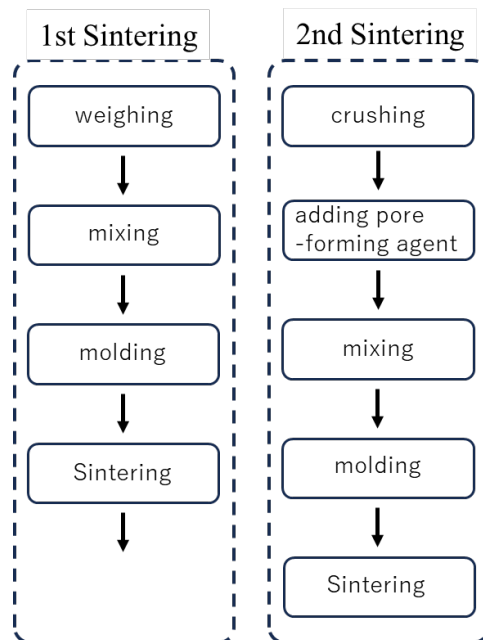


Fig. 1 Flow diagram of the manufacturing process for Mg₂(Si,Sn).

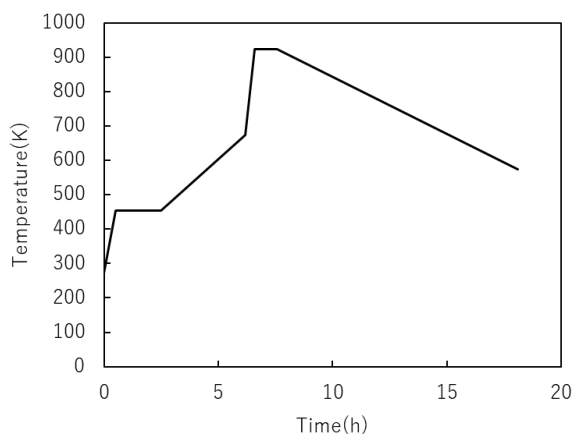


Fig. 2 Temperature settings for the 1st sintering.

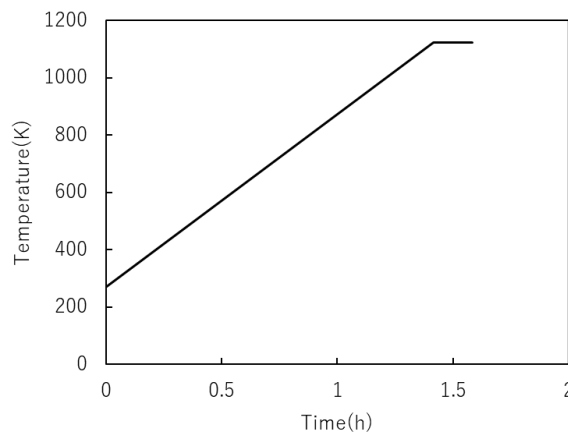


Fig. 3 Temperature settings for the 2nd sintering.

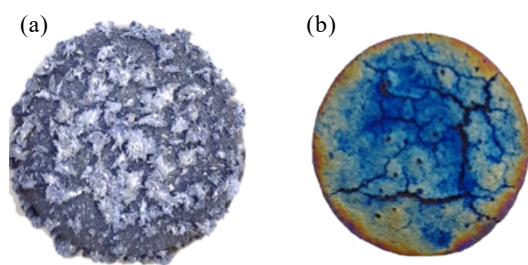


Fig. 4 Appearance of the sample after 1st Sintering, pressed with (a)160 MPa, (b)65 MPa.

焼結し、「Sb ドープ多孔質 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 」を得た。

2.2 評価方法

得られた一次焼結体と「Sb ドープ多孔質 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ 」は以下の評価を実施した。熱電伝導率は、定常法熱電伝導率計(GH-1, アルバック理工(株))を用いて測定した。ゼーベック係数、電気伝導率は、熱電特性測定装置(RZ2001i, オザワ科学(株))を用いて測定した。結晶構造は X 線回折装置(D8 ADVANCE, Bruker)を用いた。また、断面の観察は卓上走査電子顕微鏡(JCM-6000, 日本電子(株))にて行った。元素分析はショットキー電界放出形走査電子顕微鏡(JSM-7001F 日本電子(株)), 結晶構造マッピングはフィールドエミッション電子プローブマイクロアナライザ(JXA-8530FPlus, 日本電子(株))を使用した。

3. 結果と考察

3.1 一次焼結工程

原料粉の混合方法は組成のズレを小さくすることの出来る方法を選択する必要がある。 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ は Si / Sn 比によって熱電性能が大きく変化し、他にも Mg の量、ドーパントである Sb の量によっても熱電性能が変化するため、合成時の組成のズレの影響を受けやすい熱電材料である。そのため、再現性を考慮すると、仕込み組成からのズレの原因となる混合時の混合容器内面への固着などは可能な限り避ける必要がある。特に粒径の小さい Sn は、播潰機のような攪拌と同時に播り潰しや粉砕が生じる混合方法では混合容器内面に固着し、全量の回収が容易ではなかった。そのため、各粒子が破壊されにくい混合方法が適していると考え、本研究では回転容器内の粒子の対流によって混合する V 型混合機を採用した。

成型は混合粉末を金型に入れ、両軸プレスによってタ

ブレット形状にプレス成型することとした。この際の成型圧力は一次焼結体の状態に大きな影響を与えた。実際に同条件で準備した混合粉末を用いて、面圧 160 MPa と 65 MPa の条件でそれぞれプレスした $\phi 20$ のタブレットの一次焼結体の写真を Fig. 4 に示す。Fig. 4 (a)の 160 MPa でプレスした一次焼結体は、表面に析出物が認められた。この析出物を EDS で測定した結果、Sn が検出された。一方、Fig. 4 (b)の 65 MPa でプレスした一次焼結体は、タブレット表面に目立った析出物は認められなかった。

Fig. 5 に各条件で作製した一次焼結体の粉末 XRD パターンを示す。なお、 TiO_2 のピークは $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ の Si/Sn 比を確認するための内部標準である。Fig. 5 (a)の 160 MPa の一次焼結体では $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ の他に Mg_2Si と Mg_2Sn の各相のピークが認められた。一方で、Fig. 5 (b)の 65 MPa の一次焼結体は Mg などの原料由来のピークは確認できなかった。また、 Mg_2Sn や Mg_2Si の各ピークも確認できず、 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ の単相に近い。また、Fig. 5 (a) における $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ のピークは Fig. 5 (b)のものと比較してブロードであり、160 MPa で作製した一次焼結体には Si / Sn 比が異なる $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ が複数存在していることが確認された。そのピーク位置も高角側にシフトしており、Si を多く含む $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ の相が多くなっている。これは、Fig. 4 (a)で示した 160 MPa で作製した一次焼結体の外観で見られた析出物は Sn や Mg-Sn 合金の偏析が原因であり、一次焼結の初期で融点の低い Sn がタブレットの表面に偏析したことにより、一次焼結後半に起こる $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ の生成時にタブレット内部の Sn の供給が不足して、結果として、生成した $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ が仕込み組成から大きくずれてしまったと考える。このことから、一次焼結では成型時のプレス圧力は可能な限り低いほうが良く、理想

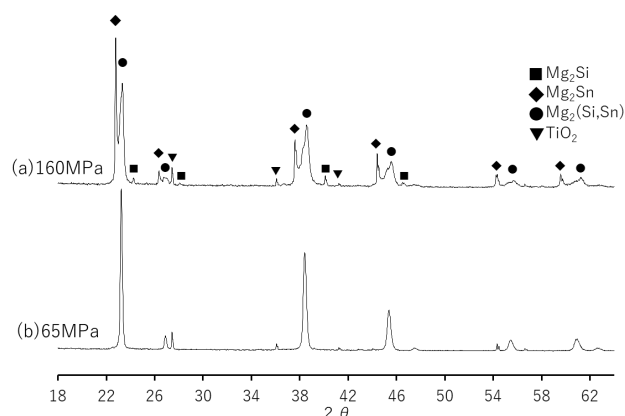


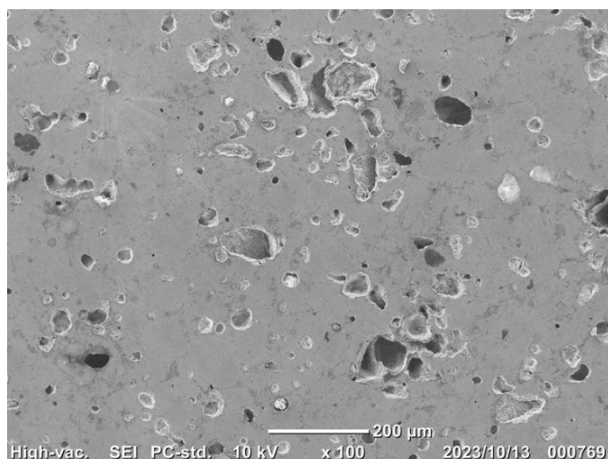
Fig. 5 XRD patterns of the sample after the 1st sintering, pressed with (a) 160 MPa, (b) 65 MPa

的には成型後に形状を保つことのできる最小の圧力でプレスすることにより組成のズレを防ぐことができると考えている。ただし量産を考えた場合、実際には使用する装置及び金型の条件や作業性なども考慮する必要がある。以降、本研究ではプレス圧 65 MPa での成型とした。

一次焼結は、酸化を防ぐために不活性雰囲気下で行う必要がある。酸素が存在すると、反応途中で Mg が酸化し、本来の $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ の生成に影響が出る。また、多量の MgO は電気伝導を阻害する要因にもなりうるため、焼結炉内の酸素濃度は可能な限り低くした状態で焼結すべきと考える。また、Mg は高い蒸気圧をもつため、蒸発しやすく、Fig.4(a) で見られた表面の析出物の原因になる Sn とともに $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ の組成に影響を与えるため、注意が必要である。

3.2 二次焼結工程

(a)



(b)

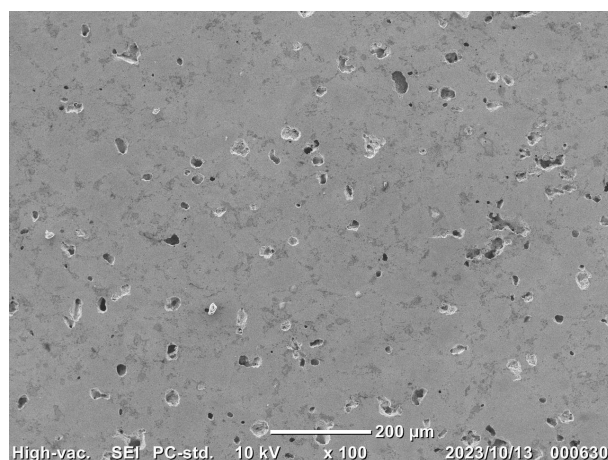


Fig. 6 Secondary electron SEM image of the sample after the 2nd sintering sample with (a) PVA, (b) Cellulose.

微細な多孔質組織を形成するための二次焼結工程において、多孔質を形成するために有機物を造孔材として使用した。造孔材は、一次焼結体を粉砕した粉末を再び混合する際に添加する。添加された造孔材は二次焼結時に熱分解し気体となってタブレット外部に放出されることで多孔質体を形成する。多孔質体は熱伝導率の低減に有利であるが、表面形状の平滑性に影響を及ぼす。熱電モジュールを作製する際、熱電材料表面に電極層を形成し、基板との接合を行う必要があることから、多孔質を形成する空孔は可能な限り小さく、均一に分布している方が好ましい。そこで造孔材として 38 μm pass のセルロース粉末と 150 μm pass のポリビニルアルコール(PVA)粉末を用いて二次焼結を行った。セルロースと PVA は構成元素が同じであり、官能基も同じヒドロキシ基を持つ物質であることから、同様に造孔材として働くと考え入手可能であった異なる粒径で比較した。それぞれ一次焼結体の粉末に同質量比となるように添加し、その他条件を同一として作製した。Fig. 6 に各二次焼結体の断面の SEM 像を示す。Fig. 6 (a) の PVA 粉末を添加した二次焼結体では、10 μm 程度のもから 100 μm を超えるものまで幅広いサイズの空孔が見られた。一方、Fig. 6 (b) のセルロース粉末を添加した二次焼結体は 10~30 μm 程度のサイズの空孔が主に確認できた。より小径であるセルロース粉末を用いた場合の方が孔のサイズを抑制することができた。よって以降の実験では 38 μm のセルロースを造孔材として採用した。

二次焼結工程における成型は、低圧力での成型が望ましい一次焼結工程とは条件が異なり、高圧力での成型が好ましいと考える。これは Sn が存在していないことと短時間で焼結を進めるため、また、造孔材のセルロースを $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ の粒の間に分布させるためである。金型を用いた両軸成形では金型に圧力の制限があること、タブレット全体に均一に圧力がかからないことから、加えることのできる圧力に限界があった。より均一に高い圧力を加えるためには、両軸プレスで仮成型した後、冷間等方圧加圧法(CIP)を用いて成型することとした。

二次焼結は造孔材として添加したセルロースを十分に熱分解し、気体としてタブレット外へ放出させるために、二次焼結の前半は真空状態とした。一方、二次焼結の後半では Mg が揮発する量を出来るだけ抑制するために Ar 雰囲気とした。また、一次焼結にて $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ を形成していることと多孔質組織を保持するため、 $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ の液相を生じさせることは最低限にする必要がある。

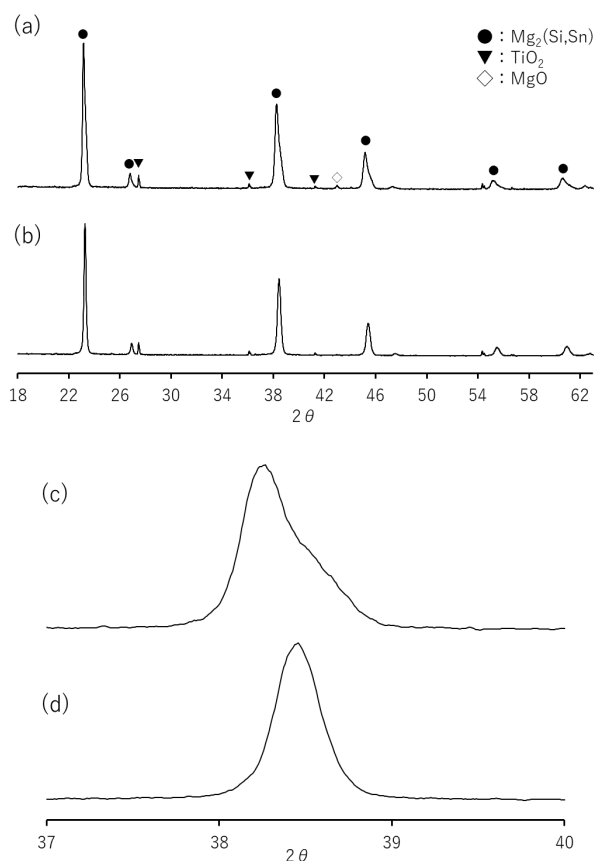


Fig. 7 XRD pattern of (a) the sample after the 2nd sintering and (b) the sample after the 1st sintering. (c) and (d) enlarged view around $\text{Mg}_2(\text{Si,Sn})$ (220) peak in (a) and (b), respectively.

$\text{Mg}_2(\text{Si,Sn})$ の状態図は Kozlov⁸⁾ や Jung⁹⁾ により擬二元系状態図が報告されている．本研究の仕込み組成に近い $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.35}\text{Sn}_{0.65}$ の組成を Kozlov の状態図で見ると，包晶線が 1055 K，液相線が 1223 K 付近に存在している．同様に，Jung の状態図を見ると，固相線が 1103 K，包晶線が 1130 K，液相線が 1153 K 付近に存在している．また，Viennois⁴⁾によると同組成にて 1020 K 付近に溶解度ギャップが存在している．また，Nikitin¹⁰⁾のデータでは液相線と包晶線がそれぞれ Jung の液相線，包晶線付近に存在しており，液相線が Kozlov の液相線付近に存在している．これらの情報を考慮すると，1020 K～1223 K 付近は相が複数切り替わる領域であることがわかる．我々の一次焼結温度である 923 K より高く Viennois の溶解度ギャップより低い 973 K で二次焼結すると時間をかけても焼結が進まない可能性があり，Jung の液相線のある 1153 K よりも高い温度での二次焼結ではタブレットの一部が融解してしまう可能性があった．したがって，二次焼結で利用できる温度域は，1023～1153 K と考えることが妥当

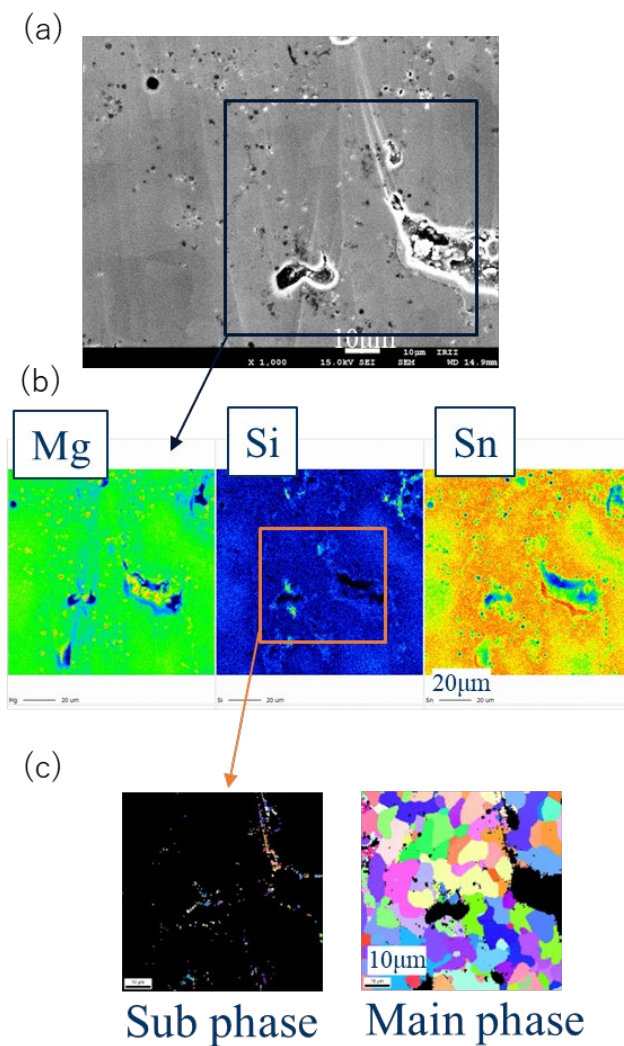


Fig. 8 (a) SEM image of the sample after the 2nd sintering. (b) WDS mapping for the square region in (a). (c) EBSD image for the square region in (b).

であり．本研究では Jung の包晶線に近い 1123 K を焼結温度として選択した．

Fig. 7 に二次焼結後および一次焼結体の粉末 XRD パターンを示す． TiO_2 のピークは $\text{Mg}_2(\text{Si,Sn})$ の Si/Sn 比を確認するための内部標準である．Fig. 7(a)の二次焼結後の XRD パターンは Mg_2Si や Mg_2Sn などのピークは確認できず，Fig. 7 (b)の一次焼結体で確認できた $\text{Mg}_2(\text{Si,Sn})$ と MgO のみが存在していた．Fig. 7 (a)と(b)の XRD パターンにおいて $\text{Mg}_2(\text{Si,Sn})$ の(220)ピーク付近を拡大したものを Fig. 7 (c)と(d)にそれぞれ示す．Fig. 7 (d)の一次焼結体は $\text{Mg}_2(\text{Si,Sn})$ の単相に近いが，Fig. 7 (c)の二次焼結後のパターンではピークは 2 成分以上存在していることが確認できる．Fig. 8 に二次焼結後の断面を示す．Fig. 8 (a)は SEM 像であり，□で囲った部分に対する Mg, Sn, Si の元素マッピングを Fig. 8 (b)に示す．Si, Sn は場所により

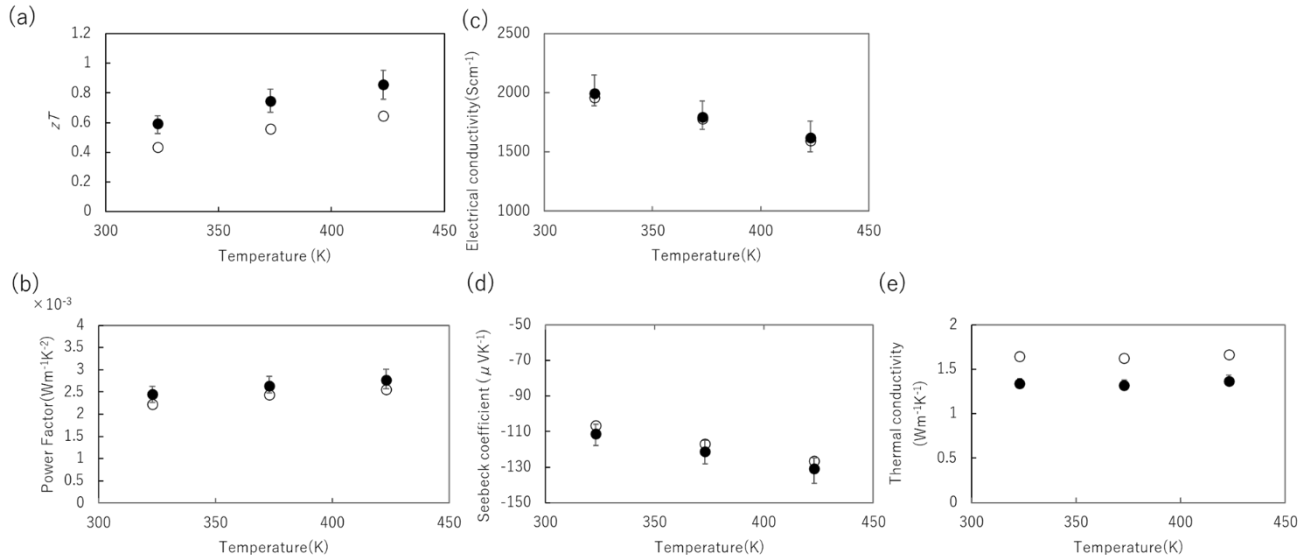


Fig. 9 Thermoelectric properties of ● : mean value of the samples after the 2nd sintering; ○ : The sample after the 1st sintering sintered at the same time as samples after the 2nd sintering showed the maximum zT . Error bars indicate the range of measured data for the 2nd sintering sample prepared under the same conditions.

強度の異なる部分がみられる。さらに、Fig. 8 (b)の□に囲った範囲に対し、EBSD解析をしたところ、Fig. 8 (c)に示すような主相である Main phase とその粒界にある Sub phase の少なくとも 2 相の結晶相が存在することが明らかになった。Mg₂(Si,Sn)の単相に近い一次焼結体を二次焼結することで、微細な多孔質構造を形成するとともに、Fig. 8 (c)のような多相構造を形成すると考える。

3. 3 Sb ドープ多孔質 Mg₂(Si,Sn)の熱電性能

一次焼結体および二次焼結体の 323 K, 372 K, 423 K における電気導電率、熱伝導率、ゼーベック係数、出力因子 $PF = \sigma S^2$ 及び zT を Fig. 9 に示す。Fig. 9 の●は二次焼結後のサンプルの平均値を示している。また、○は最大 zT を示したサンプルと同時に一次焼結した一次焼結体のサンプルのデータを示している。Fig. 9 のエラーバーは同一の方法で作成した二次焼結体で測定された電気導電率、熱伝導率、ゼーベック係数、PF 及び zT の範囲を示している。一次焼結体の PF は 323 K において $2.2 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 、372 K にて $2.4 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 、423 K において $2.6 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であった。一方、二次焼結体の平均値は 323 K において $2.5 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 、372 K にて $2.6 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ 、423 K において $2.8 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ であった。エラーバーで示した二次焼結両者を比較すると、いずれの温度でも二次焼結後の方が同程度か、より大きい傾向にある。また、一次焼結体の zT は 323 K において 0.44、372 K にて 0.56、423 K において 0.65 であった。一

方、二次焼結体の平均値は 323 K において 0.60、372 K にて 0.75、423 K において 0.86 であった。 zT は二次焼結体の方が、一次焼結体よりも高い値が得られる。つまり、二次焼結工程を経て多孔質体を形成した二次焼結体は一次焼結体に比べ、電気導電率とゼーベック係数が同程度か大きくなる一方で、熱伝導率は電気導電率の増加分ほど大きくならなかった。これは微細な多孔質構造を形成するとともに、Fig. 8 (c)の多相構造を形成していることが影響しているのではないかと考えている。

二次焼結にて得られた「Sb ドープ多孔質 Mg₂(Si,Sn)」は 323 K における最大が 0.65 であり、423 K において最大値 $zT = 0.95$ を示した。

4. まとめ

Mg, Sn, Si, Sb の粉末を出発原料とし、一次焼結を行うことで、Mg₂(Si,Sn)を得ることが出来た。

一次焼結にて得られた Mg₂(Si,Sn)を粉碎し、セルローズの粉末を造孔材として添加、混合、その後仮成型し、冷間等方圧加圧法により加圧成型したサンプルを二次焼結することで「Sb ドープ多孔質 Mg₂(Si,Sn)」を得ることが出来た。

得られた「Sb ドープ多孔質 Mg₂(Si,Sn)」の zT は 423 K にて 0.95、323 K で 0.65 であった。

5. 参考文献

- 1) NEDO : 産業分野の排熱実態調査報告書(2019)
- 2) Zaitsev V. K., Fredorov M. I., Gurieva E. A., Eremin I. S., Knostantinov P. P., Samunin A. Y. and Vedernikov M. V.: Phys. Rev. B. **74**, 045207, (2006).
- 3) Luo W., Yang M., Chen F., Shen Q., Jiang H. and Zhang L.: Matter. Trans., **51**, 288, (2010).
- 4) Viennois R., Colinet C., Jund P. and Tedenac J.: Intermetallics, **31**, 145, (2012).
- 5) 磯田幸弘 : 日本熱電学会誌, **8**, 7, (2012)
- 6) Liu W., Tan X., Liu H., Tang X., Shi J., Zhang Q. and Uher C.: Phys. Rev. Lett., **108**, 166601, (2012).
- 7) 鶴見重行, 安田和正, 早乙女剛, 小矢野幹夫, 豊田丈紫, 的場彰成, 南川俊治 : 特許公報 7228844.
- 8) Kozlov A., grobner J. and Schmid-Fetzer R.: J. Alloys Compd, **509**, 3326, (2011).
- 9) Jung IH., Kang DH., Park WJ., Kim NJ. and Ahn SH.: Calphad, **31**, 192, (2007).
- 10) Nikitin E. N., Tkalenko E. N., Zaitsev V. K., Zaxlavskii A. I. and Kuznetsov A. K.: Inorg. Mater., **4**, 1656, (1968).