



MnSi_γ チムニーラダー相の構造熱履歴の解明

竹内恒博, Swapnil Ghodke, Robert Sobota, 飯塚拓也
豊田工業大学

キーワード：熱電材料，構造相変態，チムニーラダー構造

1. 背景と研究目的

MnSi_γ (1.73 ≤ γ ≤ 1.75) の組成で得られるチムニーラダー相は、大きなゼーベック係数、金属的な電気伝導度、および、比較的小さな熱伝導度を示し、熱電材料としての性能を表す無次元性能指数 ZT は 800K ~ 900K において 0.6 にも達する[1,2]. さらに、構成元素が安価で無害であることから、環境に優しい次世代高性能熱電材料として期待されている。しかしながら、熱電性能に経時変化があることも知られており、常用温度に保持した場合、ゼーベック係数に著しい低下がみられる。応用材料として利用するためには、ゼーベック係数の低下をもたらす機構を明らかにし、かつ、それを抑制する指針を構築する必要がある。ゼーベック係数を決定している主要な因子は電子構造であることから、電子構造変化をもたらす構造変化が生じていると考えられる。そこで、本研究では、異なる熱処理条件で作製した2つの MnSi_{1.73} チムニーラダー相の精密構造解析を行った。

2. 実験内容

試料は、試料溶融温度（1150°C）に近い 1000°C で 10 時間熱処理後に急冷した試料と、経時劣化が報告されている 550°C で 100 時間熱処理後に急冷した試料を用いた。試料は、φ 0.2mm と φ 0.5mm の石英キャピラリーに封入し、21 keV の放射光を用いて室温にて粉末回折パターンを測定した。

3. 結果および考察

測定データを用いて Rietveld 解析を行った結果、いずれの試料も Mn₂₇Si₄₇ の組成式で書かれる正方晶（対称性：P-4c2）を有していることが明らかになり、結晶構造自体が変化していないことがわかった。格子定数は $a = b = 0.553$ nm, $c = 11.787$ nm であり、独立な原子サイトが 52 個も存在する。そのため、原子振動パラメータをサイトごとに最適化することができなかった。1000°C で熱処理した試料では、特定のピークにおいて半値幅の増大が確認された。全てのピークで半値幅の増大が確認されていないことから、ピークに対応する特定の面群上の原子サイトにおいて、原子振動が大きくなっている、あるいは、平衡位置からの原子の変位が存在すると思われる。物性変化をもたらす構造変化を解明するためには、より詳細な解析や、高温回折実験の実施が必要であると判断する。

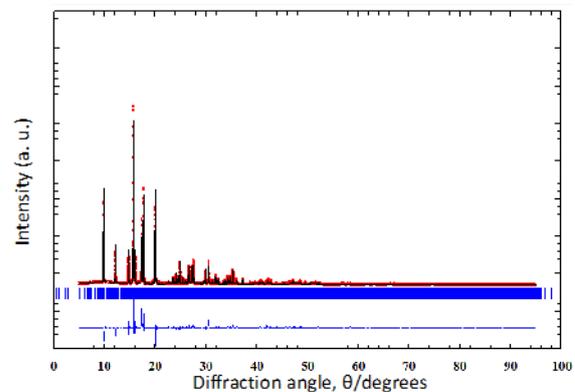


Figure 1 Synchrotron radiation diffraction pattern measured for MnSi_{1.73} annealed at 1000°C for 10 hours. We obtained $R_p = 9.59$, $R_{wp} = 10.5$, and $R_{exp} = 1.55$ for the orthorhombic lattice with $a = b = 0.5527$ nm and $c = 11.787$ nm and space group of P-4c2. Red dots, black curve, blue curve, and short blue lines indicate measured data, calculated one, difference, and peak expected positions, respectively.

4. 参考文献

1. Y. Miyazaki *et al.*, *J. Appl. Phys.* **50**, 035804 (2011).
2. A. Yamamoto *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 071801 (2015).