



高マンガンシリサイドの高温X線回折実験

竹内恒博, Swapnil Ghodke, Robert Sobota,
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_y ($1.73 \leq y \leq 1.75$) の組成で得られる高マンガンシリサイド (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すし、熱電材料としての性能を表す無次元性能指数 ZT は $800\text{K} \sim 900\text{K}$ 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 (約 500°C) 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つつ、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、高マンガンシリサイドの回折パターンの温度依存性を解明する実験を行った。

2. 実験内容

試料は、高温で経時劣化を示す試料として、 $\text{Mn}_{36.5}\text{Si}_{63.5}$ および $\text{Mn}_{36.3}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{63.3}\text{Ge}_{0.2}$ を用意した。また、経時劣化を示さない試料として、 $\text{Mn}_{30.5}\text{Re}_{6.0}\text{Si}_{63.5}$ を準備した。試料は、 $\phi 0.2 \text{ mm}$ の石英ガラスキャピラリーに封入し、 20.67 keV ($\lambda = 0.06 \text{ nm}$) の放射光を用いて粉末回折パターンを測定した。 500°C 付近で変化することを考慮して、測定温度は、室温、 300°C 、 600°C を選択した。

3. 結果および考察

Figure 1 に、 $\text{Mn}_{36.5}\text{Si}_{63.5}$ および $\text{Mn}_{30.5}\text{Re}_{6.0}\text{Si}_{63.5}$ に対して 300°C と 600°C で測定した回折パターンを示す。高温で熱電物性に経時変化を示す $\text{Mn}_{36.5}\text{Si}_{63.5}$ は、 600°C において回折パターンに明らかな変化が観測された。なお、ここでは、スペースのためにデータを示さないが、室温と 300°C の回折パターンは、格子定数の増大を示すピークシフト以外の変化を示さなかった。同様に、 $\text{Mn}_{36.3}\text{Cr}_{0.2}\text{Si}_{63.3}\text{Ge}_{0.2}$ においても、室温と 300°C で構造変化はなかったが、 600°C の回折パターンには大きな変化が現れ、明らかに構造変化が生じていることが判明した。一方、 $\text{Mn}_{30.5}\text{Re}_{6.0}\text{Si}_{63.5}$ の回折パターンは、熱膨張を示すピークシフト以外、温度変化による大きな変化を観測することができなかった。この結果は、 $\text{Mn}_{30.5}\text{Re}_{6.0}\text{Si}_{63.5}$ において熱電物性に経時変化が生じないことと良く対応している。さらに、興味深いことに、 $\text{Mn}_{36.5}\text{Si}_{63.5}$ の高温で観測される回折パターンは $\text{Mn}_{30.5}\text{Re}_{6.0}\text{Si}_{63.5}$ の回折パターンに似ていることがわかった。詳細な構造は Rietveld 解析により明らかにする予定であるが、Mn の Re による部分置換が低温構造を不安定化させ、高温構造を安定化させた事実は大変興味深い。構造解析後の電子構造計算により、その理由が判明するであろう。

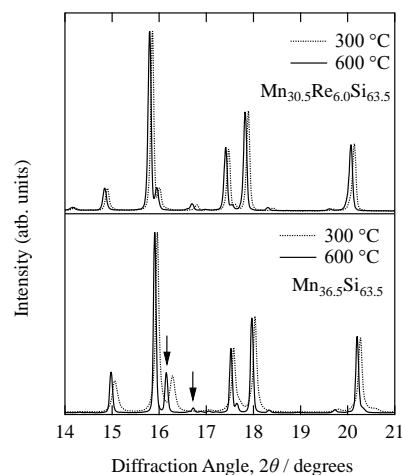


Figure 1 Synchrotron diffraction patterns of higher manganese silicide with/without 6 at.% Re measured at 300°C and 600°C . A structure change was confirmed in the Re-free sample, while the 6 at.% Re-containing sample showed thermal expansion only. Arrows indicate the peaks that drastically changed with the temperature variation.

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).