



## 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

$\text{MnSi}_y$  ( $1.73 \leq y \leq 1.75$ ) 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  $500^\circ\text{C}$ ) 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、 $20.67 \text{ keV}$  ( $\lambda = 0.06 \text{ nm}$ ) の放射光を用いて粉末回折パターンを測定した。 $500^\circ\text{C}$  付近で変化することを考慮して、測定温度は、室温、 $300^\circ\text{C}$ 、 $600^\circ\text{C}$  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  $300^\circ\text{C}$  と  $600^\circ\text{C}$  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、 $600^\circ\text{C}$  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  $300^\circ\text{C}$  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  $300^\circ\text{C}$  で構造変化はなかったが、 $600^\circ\text{C}$  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。

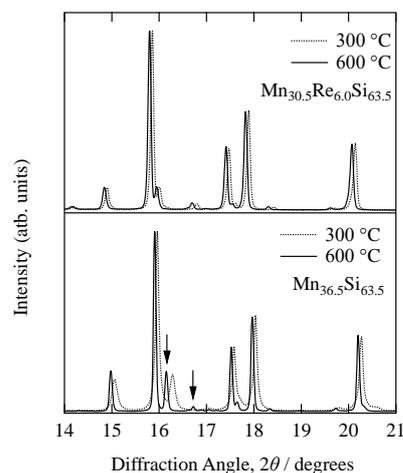


Figure 1 Synchrotron diffraction patterns of higher manganese silicide with/without 6 at.% Re measured at  $300^\circ\text{C}$  and  $600^\circ\text{C}$ . A structure change was confirmed in the Re-free sample, while the 6 at.% Re-containing sample showed thermal expansion only. Arrows indicate the peaks 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).