

W を過剰に固溶させた高マンガシリサイド MnSi_γ の熱電物性**Thermoelectric properties of MnSi_γ containing W beyond the solubility limit**豊田工大¹, JST-さがけ², 名大工³ ○竹内 恒博^{1,2}, 広石 尚也²Toyota Technological Institute¹, JST-PRESTO², Nagoya University○Tsunehiro Takeuchi¹, Naoya Hiroishi²

E-mail: t_takeuchi@toyota-ti.ac.jp

チムニーラダー型構造を有する MnSi_γ ($\gamma \sim 1.75$) は、比較的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有する。これらの良好な熱電物性に起因して、 $ZT \sim 0.45$ を示すことが報告されている。[1] 構成元素が、安価で環境に優しい Mn と Si のみであることを併せて考慮すると、 MnSi_γ は次世代熱電材料として期待できる。2~3 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度ある MnSi_γ の格子熱伝導度[1]を電子物性に影響を与えずに 1 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度にまで低下させることができれば、 $ZT > 1$ を示す材料が得られると考えた。

我々は、これまでに、チムニーラダー構造のエンドコンパウンドとして知られる Al-Mn-Si C54 相に対してバンド計算およびクラスター計算を行うことで、構成元素である Mn を W, Ta, Re で少量部分置換した場合に、フェルミ準位の電子構造がほとんど変化しないことを予測した。さらに、試料を作製し、それらの物性を精密に測定することで、この予測が正しいことを明らかにするとともに、軽元素を重元素で置換する効果により格子熱伝導度を低減できることを見いだした。結果として、 ZT を著しく増大させることに成功した。[2] 局所原子構造が似ている MnSi_γ においても、同様の物性改質を行うことが可能であると考え、本研究では、W, Ta, Re の中で最も安価な W を用いて MnSi_γ の構成元素である Mn を部分置換した試料を作製し、その熱電物性を評価した。

MnSi_γ における W の固溶量は極めて小さく、0.25 at.%W であっても第 2 相が析出してしまいうことがわかった。不純物相の析出なしに MnSi_γ における W の固溶量を増やす為に液体急冷法を施したところ、3.6 at.%W までの過飽和固溶体を作製することに成功した。また、作製した試料は非平衡相であるが、少なくとも 700 K までは相分離を生じず、低温域から中温域の熱電材料として利用可能であることが明らかになった。

さらに、1.8 at.%W を含有する試料と、3.6at.%を含有する試料に対して、Mn を Fe で部分置換してキャリア濃度を調整したところ、前者では、W を含まない試料とほぼ同様の電気伝導度とゼーベック係数が観測でき、1.8 at.%W では、フェルミ準位付近の電子構造が大きく変化しないことを確認した。一方で、3.6at.%を含有する試料では、ゼーベック係数が 10%程度減少し、結果として出力因子が低下することがわかった。さらに、格子熱伝導度は重元素置換効果により、最大で 55%程度減少することを明らかにした。最大の ZT および最適な条件 (W 濃度, キャリア濃度) については、詳細な物性の挙動とあわせて講演にて報告する。

[1] Y. Miyazaki *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **50** 035804 (2011).[2] A. Yamamoto, H. Miyazaki, T. Takeuchi, J. Appl. Phys. **115**, 023708 (2014).