

Chimney-ladder 型 MnSi_γ における V 置換効果

Effect of Vanadium Substitution on the Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Chimney-ladder Compound MnSi_γ

東北大院工¹ 菊池祐太¹, °宮崎 譲¹, 中條隆貴¹, 林 慶¹

Tohoku Univ.¹, Yuta Kikuchi¹, °Yuzuru Miyazaki¹, Takaki Nakajo¹, Kei Hayashi¹

E-mail: miya@crystal.apph.tohoku.ac.jp

【はじめに】我々はこれまで、14 電子則に基づいて非整合 chimney-ladder 型化合物 MnSi_γ の Mn サイトを他の遷移金属で部分置換した試料を合成し、その電子構造と熱電特性の関係を調べてきた。Cr 置換固溶相 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_\gamma$ においては、固溶相は $0 \leq x \leq 0.20$ の範囲で合成され、 x の増加とともに遷移金属 1 個あたりの総価電子数 VEC は単調に減少する[1]。つまり、VEC の減少はホール濃度の増加に対応する。この系では、一定温度における無次元性能指数 ZT は VEC に対して単調に増加するが、 $x > 0.20$ に相当する VEC で ZT が更に高くなり得るのかは不明であった。今回我々は、Cr より価電子が 1 個少ない V で置換した試料の合成を試み、固溶相の結晶構造を明らかにするとともに、熱電特性が最大となる VEC を与える x の値を調べたので報告する。

【実験】 $(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)\text{Si}_{1.74}$ 組成において $x = 0 - 0.08$ の仕込み組成で試料を合成した。Mn、V および Si の原料試薬を所定量秤量し、Ar 雰囲気中でアーク溶解を行った。得られたボタン試料を石英管に真空封入し、1273 K で 168 h 均質化処理を行った。均質化処理を行った試料を粉砕し、放電プラズマ焼結 (SPS) を施した焼結体を用いて熱電特性の評価を行った。試料相の同定には粉末 X 線回折 (XRD) を用い、回折パターンに対して超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ を適用して構造の精密化を行った。試料の熱電特性として、室温以上における Seebeck 係数 S 、導電率 σ および熱伝導率の温度変化を測定した。

【結果と考察】XRD パターンから、 $x = 0 - 0.06$ の仕込み組成の試料において、ほぼ単相が得られることが確認された。精密化された格子定数を V 置換量 x に対してプロットしたところ、 a 軸長および [Mn] 部分構造の c 軸長： c_{Mn} は単相組成範囲内で Vegard 則に従い単調に増加した。一方、[Si] 部分構造の c 軸長： c_{Si} は $0 \leq x \leq 0.02$ の範囲で単調減少し、それより x の大きい組成域では一定の値をとる傾向が見られた。 c 軸長比 $\gamma = c_{\text{Mn}} / c_{\text{Si}}$ から見積もられる VEC は、13.95 ($x = 0$) から 13.87 ($x = 0.06$) に減少した。VEC の減少はホールキャリア数の増大と等価であり、固溶相の S は x の増加とともに単調に減少した反面、 σ は $x = 0.06$ で最大となった後は再び減少に転じた。最大の出力因子は $x = 0.02$ の試料で得られ、その値は 700 K で $1.83 \times 10^{-3} \text{ W/K}^2\text{m}$ と、無置換試料のそれより 80% 向上することが明らかになった。

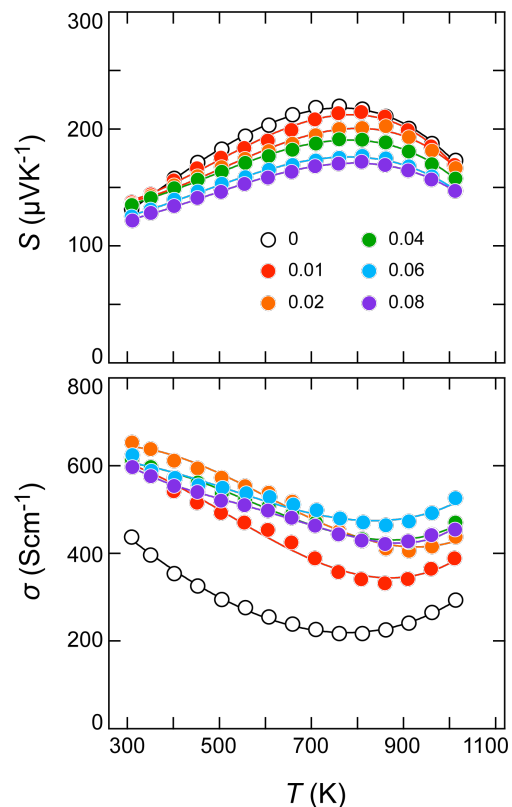


Fig. 1 Temperature dependence of the Seebeck coefficient and electrical conductivity of the $(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)\text{Si}_{1.74}$ samples.

[1] Y. Kikuchi et al, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 085801.