

(3 + 1) 次元複合結晶  $\text{MnSi}_\gamma$  の高温における結晶構造変化  
**Structural Study on (3 + 1)-Dimensional Composite Crystal  $\text{MnSi}_\gamma$   
 above Room Temperature**

東北大院工 ○ 菊池 祐太, 中條 隆貴, 林 慶, 宮崎 讓

Tohoku Univ. ○ Yuta Kikuchi, Takaki Nakajo, Kei Hayashi, Yuzuru Miyazaki

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

【はじめに】

Higher manganese silicides (HMSs) と呼ばれるマンガンケイ化合物は、その比較的高い無次元性能指数  $ZT$  ( $\sim 0.5$ , @  $\sim 800$  K) と、構成元素の化学的安定性、低毒性の面から注目されている熱電材料の一つである。HMSs を熱電発電材料として利用するためには、 $ZT$  の向上に加え、HMSs の高温における構造安定性や熱膨張率の知見が必要となる。HMSs の結晶構造は、Miyazaki ら<sup>1)</sup> によって (3 + 1) 次元の結晶構造  $\text{MnSi}_\gamma$  ( $\gamma \sim 1.7$ ) であることが示されている。しかし、これまでの室温以上における粉末 X 線回折測定 (XRD) を利用した報告<sup>2)</sup> では、3 次元の対称性を用いて解析が行われており、[Mn] と [Si] それぞれの部分構造の  $c$  軸長の温度変化は明らかにされていない。そこで我々は、合成した HMSs 粉末試料に対して室温から 1253 K まで XRD 測定を行い、HMSs の結晶構造の温度変化について (3 + 1) 次元結晶構造を利用して詳細に解析したので報告する。

【実験方法】

Mn および Si の原料試薬を秤量し、Ar 雰囲気中でアーク溶解法を用いて試料を合成した。合成した試料を粉碎し、室温から 1253 K まで真空中 ( $\sim 1$  Pa) で XRD 測定を行った。また得られた XRD パターンに対し、(3 + 1) 次元超空間群  $I4_1/amd(00\gamma)00ss$  を適用して Rietveld 解析を行うことで格子定数の温度変化を解析した。

【結果と考察】

HMSs 相は温度上昇に従って熱膨張し、回折ピークが低角側にシフトした。図 1 には [Mn] および [Si] 部分構造のそれぞれの  $c$  軸長、 $c_{\text{Mn}}$  および  $c_{\text{Si}}$  の温度変化を示す。 $c_{\text{Mn}}$  は温度に対して線形に増加し、その線熱膨張係数は  $12.60(2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  であった。一方  $c_{\text{Si}}$  は 773 K を境に温度に対する増加率が変化した。これにより  $\gamma (= c_{\text{Mn}}/c_{\text{Si}})$  は 773 K 以下で一定であったが、773 K 以上では 1.7387(1) (773 K) から 1.7244(1) (1173 K) まで減少した。 $\gamma$  が減少に転じる温度は、 $\text{MnSi}_\gamma$  の両極性拡散が始まる温度と対応する。すなわち増加した電子キャリアが Si 原子間の距離を増加させ、 $c_{\text{Si}}$  の増加と  $\gamma$  の減少を引き起こしている可能性が考えられる。

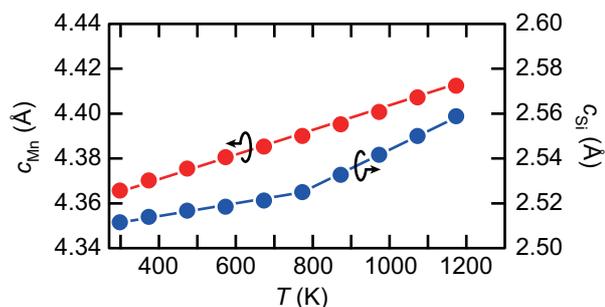


図 1: [Mn] および [Si] 部分構造の  $c$  軸長、 $c_{\text{Mn}}$  および  $c_{\text{Si}}$  の温度変化。

参考文献

- 1) Y. Miyazaki, et al.: Phys. Rev. B **78** (2008) 214104.
- 2) A. Allam, et al.: J. Alloys Compd. **551** (2013) 30.