

溶融合成した V 置換 MnSi_γ の熱電特性

Thermoelectric properties of V-doped MnSi_γ synthesized by solution growth

○濱田 陽紀、林 慶、宮崎 譲* (東北大院工)

°Haruki Hamada, Kei Hayashi, Yuzuru Miyazaki (Tohoku Univ.)

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

【はじめに】 (3+1) 次元複合結晶である MnSi_γ は、構成元素が地殻に豊富に存在することや熱的安定性が高い特徴を有する p 型熱電材料として知られている。一般に、液相を経て合成される MnSi_γ 試料内では c 軸に垂直な方向に MnSi の層状析出が生じ¹⁾、この層状析出が欠陥として働き電気伝導率を減少させると言われている。今回我々は、Mn を V で部分置換した MnSi_γ を溶融合成したところ、合成後のバルク体において前述の層状欠陥が消失し、熱電特性が向上することを見出したので報告する。

【実験方法】 粒状 Mn (3Nup), V (3N) 及び Si (5N) を $(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)\text{Si}_\gamma$ ($x = 0 - 0.03$) の仕込み組成となるよう秤量し、Ar 雰囲気中でアーク溶解を行った。得られたボタン状試料を粗く粉碎し、石英管 (内径 10φ) に真空封入した後、電気炉で融点以上の温度から徐冷して、目的の化合物を合成した。試料同定に粉末 X 線回折 (D8 ADVANCE, Bruker AXS) を用い、Jana2006²⁾ で結晶構造を解析した。また、走査型電子顕微鏡 (JSM-6500F, JEOL) で層状析出の有無を確認した。ゼーベック係数 (S) と電気伝導率 (σ) の評価には熱電特性評価装置 (ZEM-3, ULVAC-RIKO) を、熱伝導率の評価にはレーザーフラッシュ法熱定数測定装置 (TC7000, ULVAC-RIKO) を用いた。

【結果と考察】 溶融合成した無置換 MnSi_γ 及び V 置換 MnSi_γ 試料に対して SEM 観察を行ったところ、無置換 MnSi_γ には過去の報告と同様の層状欠陥が見られるが、V 置換によりこの層状欠陥が消失したことを確認した。 $(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)\text{Si}_\gamma$ の σ と出力因子 ($PF = S^2\sigma$) を Fig.1 に示す。 $x = 0$ 試料と比較して、 $x \geq 0.02$ の試料で σ が著しく向上し、 $x = 0.02$ 試料の σ は $x = 0$ に比べ 3 倍程度 (800 K) の値を示した。V 置換 MnSi_γ では σ の増加に伴い、 PF が向上し、 $x = 0.02$ 試料で $PF = 2.33 \times 10^{-3} \text{ W/mK}^2$ (800 K) を示した。当日は熱伝導率測定の結果から求めた ZT の値も発表する。本成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託研究の結果得られたものである。

参考文献

- 1) T. Kojima et al., *J. Cryst. Growth*, **47** (1979) 589.
- 2) V. Petricek et al., Institute of Physics, Praha, Czech (2006).

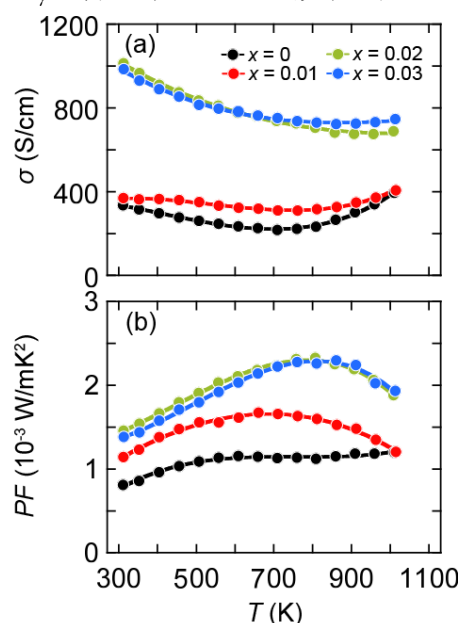


Fig.1 The temperature dependence of (a) σ and (b) PF of solution growth $(\text{Mn}_{1-x}\text{V}_x)\text{Si}_\gamma$ samples.