

高マンガンケイ化物の結晶構造と熱電特性

宮崎 讓*

1. はじめに

MnSi_{1.7}近傍の組成を持つ高マンガンケイ化物(Higher Manganese Silicide, HMS)は、中温域(500–1000 K)での使用が期待される p 型熱電材料である。多結晶試料の ZT は最大でも 0.3 程度(800 K)とそれほど高くはないが、材料コストは 1.5 \$/kg と、既存熱電材料である Bi₂Te₃ の 110 \$/kg に比べて桁違いに低く、無機熱電材料の中でも最も低い部類に属する⁽¹⁾。筆者らは、HMS の更なる性能向上に向け、可能な限りありふれた元素を用いて熱的・機械的に優れた特性を持つ物質合成を目指している。本稿では、非整合複合結晶という特異な結晶構造を持つ HMS に対して、筆者らがこれまでに行ってきた熱電特性向上に向けた研究の一部を紹介する。

2. HMS の結晶構造

HMS は、1950 年代よりその存在が知られていたものの、筆者らによりその複雑な結晶構造の詳細が解明されたのは 2008 年のことである⁽²⁾。図 1(a) に HMS の結晶構造を示す。この化合物は、Mn 原子の作る部分構造(副格子)の c 軸長(c_{Mn})が Si 原子のそれ(c_{Si})と異なる非整合複合結晶と呼ばれる結晶構造をとる。両者の c 軸長の違いに起因して各原子位置には変位変調が生じており、Mn 原子の作る四角柱型煙突の中を Si 原子の作る螺旋階段が昇っていくようにも見えることから、この構造は、当該化合物を精力的に調査した研究者の名前を採って Nowotny Chimney-Ladder (NCL) 構造とも呼ばれている⁽³⁾。図 1(b) に HMS の高分解能電子顕微鏡観察による格子像を示す。左右に伸びる平行な明るい点列の上下方向の間隔は c_{Mn} の 4 倍の長さに相当し、多くの格子像に共通して見られる。一方、これらの点列とある角度を成して斜め下方向に伸びる別の点列は、列同士のなす角度や明暗の周期が場所により変化することが多い。これは、Si 原子の作る螺旋階段が、上下左右前後で位相がずれやすいこと

を意味している⁽⁴⁾。このような Si 原子位置の変位変調や一種の積層欠陥と見なせる配列の乱れが本質的に含まれるために、HMS は格子熱伝導率が元々 2 W/Km と低めである⁽⁵⁾。実際、多結晶試料の X 線回折パターンを測定すると、図 1(c) に示すように [Mn] 部分構造に由来する *hk*l0 の指数を持つ Bragg ピークは、K_{α1} の K_{α2} の分離が見えるシャープな反射であるのに対し、[Si] 部分構造に由来する *hk*0*m* の指数を持つ Bragg ピークや 1 次の衛星反射に相当する 211 $\bar{1}$ ピークの半値幅は、*hk*l0 ピークのそれの 2 倍程度以上ブロードであることが常である。この物質は後述のように Mn の 3d 電子が主にキャリア輸送を担うことがわかっている。つまり、HMS は 1 つの結晶の中に、ほぼ規則正しく配列した Mn 原子と、アモルファス並みに乱れた配列を持つ

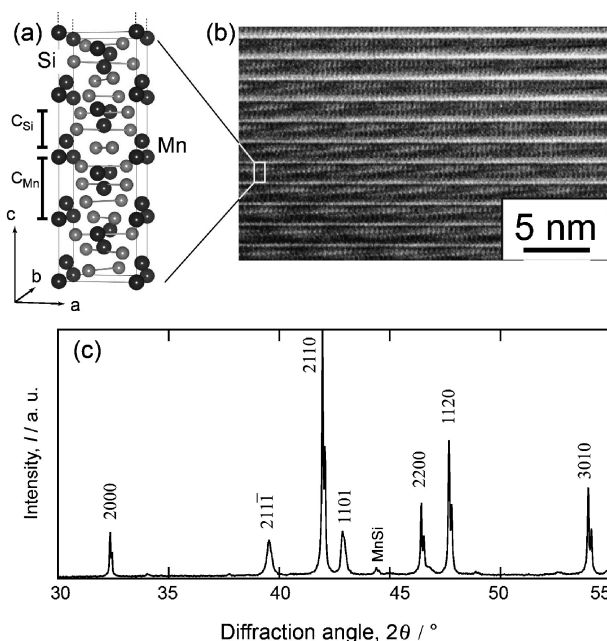


図 1 HMS の結晶構造(a)、高分解能電子顕微鏡像(b)および粉末 X 線回折パターン(c)。

* 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻；教授(〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-05)
Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Higher Manganese Silicide Based Thermoelectric Materials; Yuzuru Miyazaki
(Department of Applied Physics, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai)
Keywords: thermoelectric materials, manganese silicide, composite crystal, valence electron counts, modulated structure, superspace group, electronic structure
2016年2月26日受理[doi:10.2320/materia.55.307]

Si 原子が同居している特異な物質であり、Slack によって提唱されたフォノンガラス・エレクトロニック結晶(PGEC)の典型であると考えられることもできる⁽⁶⁾。従来、HMS の組成式として Mn_4Si_7 ⁽⁷⁾ や $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ⁽⁸⁾ 等が報告されているが、このような簡単な整数比になることは極めて稀であり、HMS は MnSi_γ で表される非整合組成で表記される化合物と考えるべきである⁽⁹⁾。HMS のより詳細な結晶構造の記載や、超空間群を用いた構造表現は文献⁽³⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾にあるので、興味のある方はそちらも参照されたい。

3. HMS の電子構造と予想される熱電特性

近年、第一原理計算が手軽に行えるようになり、実験系の筆者らのグループでも、物質設計ツールとして電子構造計算に WIEN2k⁽¹¹⁾ を、また熱電特性予測に BoltzTraP⁽¹²⁾ を用いている。とは言っても、HMS は非整合複合結晶であるため、第一原理計算に必須な 3 次元の対称性を用いて構造を記述することができない。このため、原子配列を近似して 3 次元構造モデルを構築する必要がある。図 2 に、 Mn_4Si_7 の結晶構造⁽⁷⁾ を用いて 800 K における HMS 多結晶試料の熱電特性を予測した結果を示す。上から、状態密度(DOS)、Seebeck 係数、導電率、出力因子に対応し、また横軸は Fermi 準位(E_F)近傍の電子のエネルギー(リジッドバンドモデル RBM を用いた際の電子数の増減と等価である)を表し

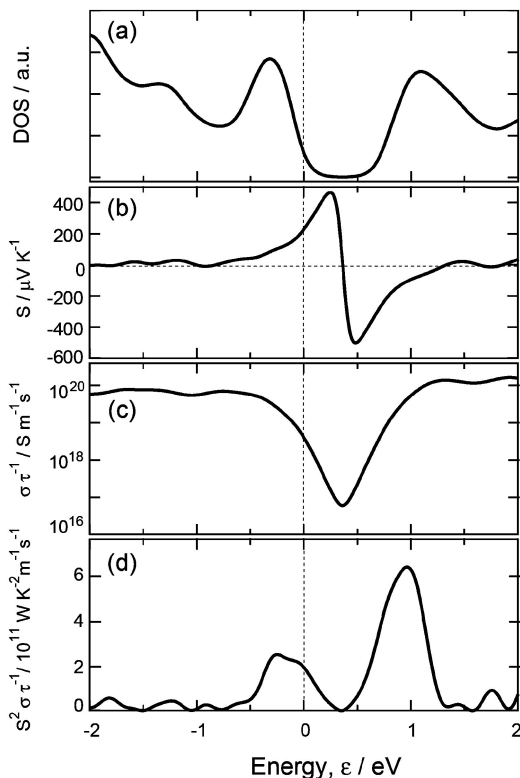


図 2 800 K において予想される HMS 多結晶試料の状態密度(a)、Seebeck 係数(b)、導電率(c)および出力因子(d)。

ている。計算では HMS 単結晶の a 軸および c 軸方向の物性値が得られるが、HMS が正方晶であることを考慮して図 2 (b)-(d)には平均化した値が示されている。 $\varepsilon=0$ の位置が、定比の Mn_4Si_7 における物性値を表し、正(負)方向へのシフトは電子(ホール)キャリアの増加を表している。RBM の元では不定比性は ε の左右への僅かな変化に相当すると考えて差し支えない。

HMS の禁制帯幅は 0.7 eV 程度と計算され、価電子帯最上部と伝導帯最下部は主に Mn3d バンドの寄与からなる。図から、無置換試料の E_F は価電子帯の上端を僅かに切った位置にあることがわかる。Seebeck 係数は、 E_F における DOS のエネルギー微分に負号を付けた量に比例するので、図 2(a)の場合、大きな正の Seebeck 係数が期待できる。図 2(b)にあるように、800 K における Seebeck 係数は $200 \mu\text{VK}^{-1}$ と見積もられ、これは多くの実測値 ($200\text{--}250 \mu\text{VK}^{-1}$) と良く一致する⁽⁶⁾。導電率は、図 2(c)に示すように緩和時間 τ を含んだ形で出力される。通常観測される τ の値 (10^{-14} s 程度)を代入すると、無置換多結晶試料では $4 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ 程度の導電率を示すことが予想される。これは実測値の $2 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ 程度とオーダーは一致している。これらの値から見積もられる 800 K における出力因子は図 2(d)に示すように $2 \times 10^{11} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($1.6 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$) であり、当然のことながらこの値も実測値 ($1.5 \times 10^{-3} \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$ 程度)との一致は良い。

図 2(d)を更に読み解くと、RBM が適用できる範囲では、僅かなホールドーピングで p 型試料の出力因子が増大し、また n 型試料においては p 型を大きく凌ぐ出力因子が観察されると予想される。HMS のキャリア数の制御は、元素置換によって行われる。次節では、元素置換による電子状態の変化を半定量的に表現する概念について述べる。

4. VEC (価電子数) の概念

原子半径の異なる元素による部分置換は、[Mn]および[Si]部分構造の格子定数を変化させるので、組成式 MnSi_γ における $\gamma=c_{\text{Mn}}/c_{\text{Si}}$ も変化する。このような固溶相の電子構造を計算するためには、膨大な 3 次元整合構造を仮定する必要があり、数日単位の時間がかかる。筆者らは、この煩雑さを避けるため、VEC の概念を用いて物質設計や熱電特性の考察を行っている。VEC とは遷移金属 1 つあたりの価電子数に相当する英語 (Valence electron counts per number of transition metals) の略である。HMS の場合、その組成は MnSi_γ ($\gamma=1.72\text{--}1.75$) であり、Mn および Si の価電子数はそれぞれ 7 と 4 であるので、取り得る VEC は $7+4\gamma=13.88\text{--}14.00$ である。前項の電子構造と比較すると、VEC=14 では 0 K において E_F は価電子帯最上部にあり (800 K では温度による効果で、図 2(a)の E_F 近傍の DOS に曲率が生じる)、VEC の減少とともに E_F は徐々に左側にシフトする。従って、 γ の減少とともに Seebeck 係数は小さくなり、導電性が増加することが予測される。

5. 熱電特性に及ぼす元素置換の効果

HMSにおける他元素の部分置換効果は古くから行われており、MnサイトはCr, Fe, V, Ru等で置換可能であり、またSiサイトはGeやAl等で少量置換可能である⁽¹³⁾⁻⁽¹⁷⁾。このうちSiサイトへの置換固溶限が1.0at%程度と低いので、置換実験は殆どMnサイトに対して行われている。

Mnサイト置換によりホールドープを行うためには、Mnより価電子数の小さいCrやV等で部分置換を行えば良い。Crの価電子数は6であるから、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_y$ 固溶相を形成した場合のVECは $7(1-x)+6x+4y$ で表される。従ってCr置換量 x と格子定数の関係を調べれば、この固溶相の x とVECの関係が求められる。格子定数は、X線回折パターンに対して(3+1)次元の対称性を用いたLe Bail解析やRietveld解析を行うことで、信頼性の高いデータを比較的簡単に得ることができる。

図3に、 $M=\text{Cr}$ およびFe置換固溶相 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Si}_y$ の x とVECの関係を示す。古い文献では、構造解析ではなく電子回折パターンを精査して y に相当する量を得たものもあり、それらも合わせて図中に示した。両原子の固溶範囲は $M=\text{Cr}$ で $0 \leq x \leq 0.20$ 、 $M=\text{Fe}$ で $0 \leq x \leq 0.35$ である。Flieherらのデータ⁽¹³⁾と筆者らのデータ⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は良く一致しており、Cr置換試料では x の増加とともにVECが13.93から13.80まで単調に減少する。一方Fe置換試料ではFe置換量 x の増加とともにVECは単調に増加し、 $x \sim 0.26$ で14以

上になる。Cr置換量の増加によるVECの単調減少はホールキャリア数の増加に対応する。同様にFe置換量の増加によるVECの増加は電子キャリアの増加に相当し、 $\text{VEC} > 14$ で多数キャリアが電子に変わることを意味する。この時、図2でみたようにSeebeck係数の負号が逆転してn型伝導を示すことが予想され、実験的にも $\text{VEC} = 14.01$ 近傍($x \sim 0.28$)でp型からn型への転移が起こることが報告されている⁽¹⁶⁾。図3から、n型に転移した後 $x=0.35$ に固溶限があるので、n型伝導を示しうる x の組成域が狭く、電子キャリア数の増加はあまり期待できないことが伺える。

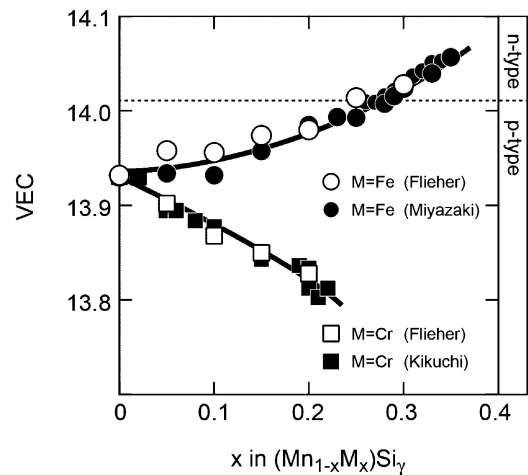


図3 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Si}_y$ [$M=\text{Cr}, \text{Fe}$] 固溶相の置換量 x とVECの関係。

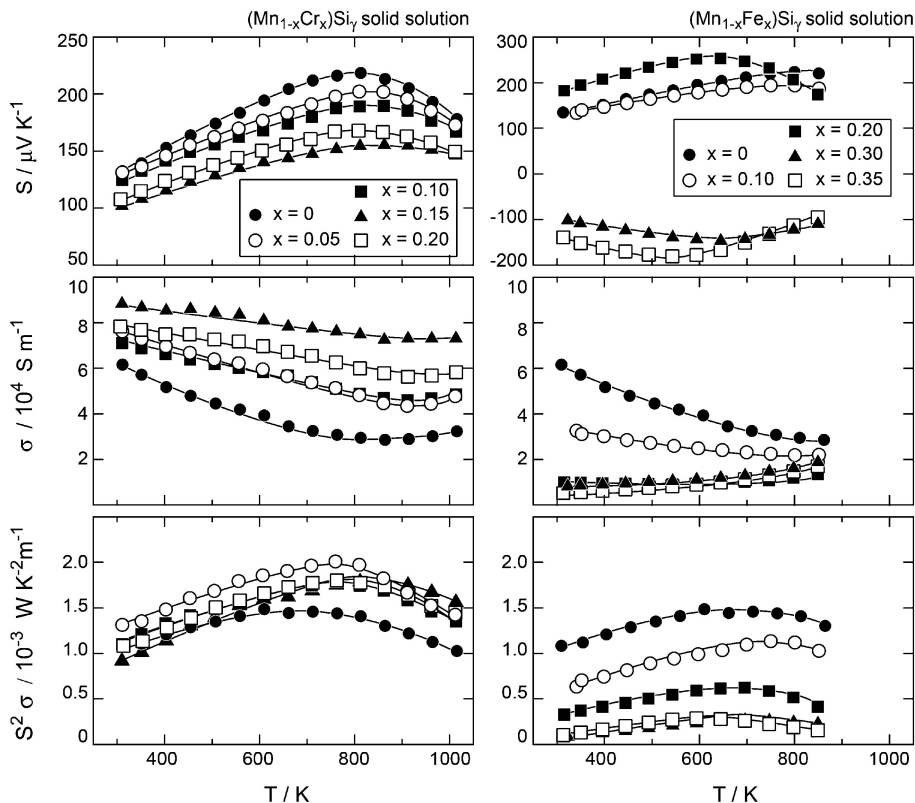


図4 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Si}_y$ [$M=\text{Cr}, \text{Fe}$] 固溶相の熱電特性。

図4に、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Si}_3$ [$\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}$] 固溶相の Seebeck 係数、導電率および出力因子の温度変化を示す⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。図2および図3で類推されたように、Cr 置換試料は x の増加とともにホールキャリアが増加するので、800 K における Seebeck 係数 S の値は $220 \mu\text{VK}^{-1} (x=0)$ から $150 \mu\text{VK}^{-1} (x=0.20)$ まで単調減少する。また、同温度における導電率 σ は $3.0 \times 10^4 \text{Sm}^{-1} (x=0)$ から $7.5 \times 10^4 \text{Sm}^{-1} (x=0.20)$ に上昇する。 $x=0$ の近傍では S の減少より σ の増加が顕著であるため、出力因子の最大値は $x=0.05$ の試料において達成される。本稿では省略したが、導電性が増加するにもかかわらず、熱伝導率は、 x の増加とともに単調減少する。これは格子熱伝導率が大幅に低減するためである。結果として ZT は $x=0.20$ の試料で最大値0.45 (900 K) を示すことが知られている。

Fe 置換試料においても、実験結果は図2および図3で見られた傾向と定性的に一致する⁽¹⁶⁾。Seebeck 係数 S は、 x の増加とともに最大値をとる温度が低下していくとともに、最大値もやや大きくなる傾向が見られる。図には5つの異なる試料のデータのみを示してあるが、実際に行った実験では $x=0.01$ 刻みで合成された試料の特性を評価して、その傾向を確認している。 S の符号が正から負に変わるのは $x=0.28$ 近傍である。 $x=0.30$ および0.35の試料は、p 型試料の Seebeck 係数とほぼ絶対値が等しい大きさの負の S を示す。予想されたように、 x の増加とともにホールキャリア数が減少するので、導電率は p 型試料では x とともに単調減少し、p 型から n 型への転移点 ($x=0.28$) 近傍で最小値をとる。 $x > 0.28$ では電子キャリア数が十分に増加しないため、導電率は殆ど変化しない。従って、Fe 置換試料の出力因子は x の増加とともに単調減少する。800 K における値を見てみると、 $1.5 \text{mW K}^{-2}\text{m}^{-1} (x=0)$ から $0.20 \text{mW K}^{-2}\text{m}^{-1} (x=0.35)$ まで単調に減少する。Cr 置換試料と異なり、Fe 置換試料では、単相域で熱伝導率の大きな変化は見られない。従って ZT も x とともに、 $ZT=0.30 (x=0)$ から $0.065 (x=0.35)$ に単調減少することがわかっている。

以上のことから、HMS 多結晶試料の熱電材料としての性能は $ZT=0.30$ 程度であるが、Mn サイトを Cr で 5 at% 程度部分置換すると出力因子が 30% 程度上昇し、同じく 20 at% 程度部分置換すると ZT が 50% 程度上昇する。また、機械的強度も向上することが報告されており、Cr による部分置換が HMS のポテンシャル向上に有用であることがわかる。

6. おわりに

近年、世界中で HMS に対する興味が高まっており、多くのグループから元素置換による性能向上の報告がなされている。安価な原料からなる熱電材料で $ZT \sim 0.5$ 程度の性能が得られれば充分実用的であると思われるが、ごく最近、豊田工大の竹内らのグループは、HMS の Mn サイトを Re で部分置換した試料が $ZT > 1$ を示すことを報告した⁽¹⁸⁾。アーク溶解法等、通常の試料合成法では Re は Mn サイトに殆ど固

溶しないが、メルトスパン法を用いることで過飽和固溶体が形成され、出力因子の増大と格子熱伝導率の低減の両方が実現されている。今後は、同様な方法による高性能 n 型試料の合成にも期待がかかる。

本研究に深く携わった菊池祐太博士、中條隆貴氏、林慶准教授ならびに東北大学金属材料研究所の湯蓋邦夫准教授に謝意を表す。本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金基盤研究 (B) 課題番号 25289222 ならびに特別研究員奨励費 25-5741 の援助を受けて行われた。

文 献

- (1) S. LeBlanc, S. K. Yee, M. L. Scullin, C. Dames and K. E. Goodson: *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **32** (2014), 313-327.
- (2) Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani and K. Yubuta: *Phys. Rev. B*, **78** (2008), 214104.
- (3) H. Nowotny: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, eds. L. Eyring and M. O'keeffe, Amsterdam, (1970), 223-237.
- (4) R. DeRidder, G. van Tendeloo and S. Amelinckx: *Phys. Stat. Sol.* (a), **33** (1976), 383-393.
- (5) M. I. Fedorov and V. K. Zaitsev: *Thermoelectrics Handbook*, ed. D. M. Rowe, Boca Raton, CRC Press, (2006), sect. 31.
- (6) G. A. Slack: *Thermoelectrics Handbook*, ed. D. M. Rowe, Boca Raton, CRC Press, (1995), 407-440.
- (7) U. Gottlieb, A. Sulpice, B. Lambert-Andron and O. Laborde: *J. Alloys Compd.*, **361** (2003), 13-18.
- (8) O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny and A. Wittmann: *Monatsh. Chem.*, **95** (1964), 1527-1537.
- (9) Y. Miyazaki and Y. Kikuchi: *Thermoelectric Nanomaterials*, Springer Series in Materials Science, eds. K. Koumoto, and T. Mori, Heidelberg: Springer, (2013), chap. 7.
- (10) Y. Miyazaki: *Neutron Diffraction*, ed. I. Khidirov, Rijeka: Intech Open Access Book, (2011), chap. 11.
- (11) P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz: *WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties* (K. Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001.
- (12) G. K. H. Madsen and D. J. Singh: *Compt. Phys. Commun.*, **175** (2006), 67-71.
- (13) G. Flierher, H. Völlenkne and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.*, **99** (1968), 2408-2415.
- (14) Y. Kikuchi, Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012), 085801.
- (15) Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50** (2011), 035804.
- (16) S. Setz, H. Nowotny and F. Benesovsky: *Monatsh. Chem.*, **99** (1968), 2004-2015.
- (17) N. L. Okamoto, T. Koyama, K. Kishida, K. Tanaka and H. Inui: *Acta Mater.*, **57** (2009), 5036-5045.
- (18) A. Yamamoto, S. Ghodke, H. Miyazaki, M. Inukai, Y. Nishino, M. Matsunami and T. Takeuchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55** (2016), 020301.



宮崎 謙

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 1994年3月: 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
 英国バーミンガム大学博士研究員(2年間)等を経て
 2004年10月: 東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻
 攻助教授
 2012年4月より現職
 専門分野: 無機固体化学, 高次元結晶学
 ◎非整合結晶の熱電特性等, 結晶学をベースにした新機
 能性物質探索に従事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★