チムニーラダー型マンガンケイ化物の結晶構造と熱電特性

宮 崎 譲

東北大学大学院工学研究科応用物理学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 11 (2015), pp. 530-537
Special Issue on Progresses in the Development of Thermoelectric Materials: New Analyses and New Materials
© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials
OVERVIEW

Crystal Structure and Thermoelectric Properties of Chimney-Ladder Higher Manganese Silicides

Yuzuru Miyazaki

Department of Applied Physics, Graduated School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579

Crystal structure, electronic structure and thermoelectric (TE) properties of Nowotny chimney-ladder (NCL) higher manganese silicides (HMSs) are reviewed. According to a (3+1)-dimensional superspace approach, HMSs are revealed to belong to incommensurate composite crystals, wherein [Mn] and [Si] subsystems possess an irrational c -axis ratio $\gamma = c_{\text{Mn}}/c_{\text{Si}}$. The γ parameter, also represents a stoichiometry of the HMSs as MnSi_γ , dictates the electronic structure, directly relating to a valence electron counting number, VEC. The p-type TE performance can be enhanced by a partial substitution of V, Cr, etc., while n-type HMSs can be obtained by heavily substituting Mn with Fe, etc., to realize $\text{VEC} > 14$. A unique thermal expansion has been discovered at $T \sim 800$ K, which would deteriorate TE performance and hence to be avoided from a practical application point of view. [doi:10.2320/jinstmet.JA201508]

(Received April 30, 2015; Accepted June 16, 2015; Published November 1, 2015)

Keywords: higher manganese silicides, thermoelectric materials, chimney-ladder compounds, incommensurate, composite crystals, valence electron counts, thermal expansion

1. は じ め に

$\text{MnSi}_{1.73}$ 近傍の組成を持つ高マンガンケイ化物 (Higher Manganese Silicide: HMS) は、高い熱的安定性・耐酸化性と優れた熱電特性を併せ持つことから、1950 年代より耐熱熱電材料としての応用が検討されてきた¹⁾。酸化物熱電材料のブーム等、熱電材料の新たな潮流に押されて一時期研究が停滞していたが、自動車エンジンの排熱温度に相当する中温域 (500~1000 K) で比較的高い性能を示す長所とともに、構成元素が地表近くに相当量存在することも相まって、いわゆるユビキタス熱電材料として近年その可能性が見直されつつある。著者らは、詳細な結晶構造の理解なくして物性の理解は進まないとの立場から、これまで種々の熱電材料の詳細な結晶構造を明らかにしてきた²⁻⁴⁾。HMS の熱電特性をさらに向上させるためには、電子構造に基づく合金設計が必須であるが、第一原理計算の出発点となる結晶構造が著者らにより解明されたのは 2008 年のことである。物質の持つ高機能性が古くから知られていたにもかかわらず、その結晶構造が解明されるまで 50 年以上の年月を要したのは、HMS が「非整合複合結晶」と呼ばれる特異な結晶構造を取ることに由来するであろう⁴⁾。本稿では、HMS の結晶構造と電子構造を概説し、併せて性能向上を目指して行われている最近の研究を紹介する。

2. HMS の結晶構造

2.1 チムニーラダー型化合物

4~9 族金属 M と 13~15 族元素 X が作る化合物 M_mX_n (m, n は整数かつ $m < n$) は、類似した結晶構造を取るものが多く、これらを詳細に研究したウィーン大学の H. Nowotny の名を取って Nowotny チムニーラダー (chimney-ladder; NCL) 化合物と呼ばれる⁵⁾。M および X の種類により、 TiSi_2 ⁶⁾ や Ru_2Si_3 ⁷⁾ 等の比較的単純な組成から $\text{Rh}_{17}\text{Ge}_{22}$ ⁸⁾ や $\text{V}_{17}\text{Ge}_{31}$ ⁹⁾ 等の複雑なものまで、Table 1 に示すような多彩な NCL 相が存在する⁶⁻¹⁹⁾。Fig. 1 にいくつかの NCL 相の結晶構造の概略を示す。 MX_2 や M_2X_3 等の簡単な組成の場合は認識しがたいが、 M_4X_7 程度になると、M 原子の作る正四角柱状煙突 (chimney) の中を、X 原子の作る梯子が螺旋階段 (ladder) 状に昇っていくチムニーとラダーの関係が明瞭になる。一方、 $0 \leq a, b \leq 1/2$ の範囲内に存在する原子の配列に注目すると、M 原子が c 軸方向に作る螺旋の中を、X 原子の作るさらに小さい螺旋が伸びているようにも見えることから、Fredrickson ら²⁰⁾ はこの様相を A helix within a helix と呼び、その美しさを賞賛している。

HMS の組成として、Table 1 に示すように Mn_4Si_7 ¹⁴⁾、 $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ¹⁶⁾、 $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ ¹⁸⁾ 等のいくつかのバリエーションが報告されている。これらの n/m の値はいずれも 1.72~1.75 程度で、実際これらが別の相なのか、あるいは組成幅を持つ

Table 1 Binary Nowotny chimney-ladder (NCL) phases M_mX_n with lattice parameters and valence electron counts (VEC).

Compound, M_mX_n	n/m	a/nm	c/nm	VEC	Ref.
TiSi ₂	2.00	0.5946*	0.4800	12	6)
RuGa ₂	2.00	0.5970*	0.4749	14	10)
Ru ₂ Si ₃	1.50	0.5537	0.8934*	14	7)
Ru ₂ Sn ₃	1.50	0.617	0.9915	14	11)
Ir ₃ Ga ₅	1.66 ₇	0.582	1.42	14	12)
Ir ₄ Ge ₅	1.25	0.564	1.824	14	13)
Mn ₄ Si ₇	1.75	0.5526	1.7516	14	14)
Rh ₁₀ Ga ₁₇	1.70	0.581	4.74	14	15)
Mn ₁₁ Si ₁₉	1.72 ₇	0.552	4.8136	13.91	16)
Mo ₁₃ Ge ₂₃	1.76 ₉	0.599	6.354	13.08	17)
Mn ₁₅ Si ₂₆	1.73 ₃	0.5539	6.5837	13.93	18)
Rh ₁₇ Ge ₂₂	1.29 ₄	0.560	7.845	14.18	8)
V ₁₇ Ge ₃₁	1.82 ₃	0.591	8.365	12.29	9)
Mn ₂₇ Si ₄₇	1.74 ₀	0.553	11.794	13.96	19)

* lattice parameters were adjusted from original orthorhombic cells to tetragonal a -axis lengths.

Fig. 1 Crystal structures of some Nowotny chimney-ladder compounds M_mX_n .

単一相として取り扱えるのかについては、長らく意見が分かれていた。単純な組成比の NCL の場合、その結晶構造は通常の 3 次元の対称性を用いて記述できる。しかし、複雑な組成比の NCL の場合、 c 軸長が a 軸長の 10 倍以上にもなり、果たしてそのような構造表現が本当に正しいものなのか、誰しも疑問に思うであろう。例えば、 $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ ($n/m = 1.7333\cdots$) は空間群 $I\bar{4}2d$ の正方晶で、その格子定数は $a = b = 0.5539 \text{ nm}$, $c = 6.5837 \text{ nm}$ であり、単位胞中に 8 個の Mn と 7 個の Si サイトを含む¹⁸⁾。一方、 $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ ($n/m = 1.7407\cdots$) は空間群 $P\bar{4}n2$ の正方晶で、その格子定数は $a = b = 0.5530 \text{ nm}$, $c = 11.794 \text{ nm}$ であり、単位胞中には 28 個の Mn と 20 個の Si サイトを含むと報告されている¹⁹⁾。小数点以下の組成が僅かに変わるだけで単純正方晶から体心正方晶に対称性が変わり、 c 軸長も大きく変化することには違和感を覚える。

このような長い c 軸長を、 m や n で割った値を比較してみると、いずれの HMS においても前者は $c/m \sim 0.43 \text{ nm}$,

後者は $c/n \sim 0.25 \text{ nm}$ でほぼ同等な値になる。実際、HMS の電子回折パターンを詳しく解析すると、両方の周期に対応する回折スポットが認められる。Yamamoto²¹⁾ はこの事実に着目し、HMS は異なる c 軸長を持った 2 種類の部分構造 (副格子ともいう) : [Mn] および [Si] からなる「非整合複合結晶」とであると指摘している。

2.2 非整合チムニーラダー型化合物 MnSi_γ の結晶構造

Yamamoto に従い 2 つの部分構造の c 軸長をそれぞれ c_{Mn} および c_{Si} と定義すると、それらの c 軸長比 ($\gamma = c_{\text{Mn}}/c_{\text{Si}}$) を用いて HMS の構造式は MnSi_γ と書くことができる。上述の Mn_4Si_7 等の組成は、 γ が $m/n = 7/4$ 等の比較的簡単な整数比で表される特殊な場合に相当する。つまり HMS は、 γ が 1.72 ~ 1.75 の無理数を取り得る単一の非整合チムニーラダー型化合物と考えるのが最も自然である。

HMS の結晶構造は、 a , b , c_{Mn} および c_{Si} の 4 本の結晶軸を考慮した (3+1) 次元の超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ により正確に表現できる²¹⁾。この超空間群の意味するところは、3 次元空間群 $I4_1/amd$ で表記される第 1 部分構造 [Mn] を基準にすると、第 2 部分構造 [Si] の格子定数は a , b 軸長は不変で c_{Si} 軸長が $1/\gamma$ になることを意味する。厳密には、逆格子空間で観察される回折パターンに、4 軸 ($a^* \perp b^* \perp c_{\text{Mn}}^* \parallel c_{\text{Si}}^*$) に対応した整数の組 $hk\ell m$ で指数付けが可能であり、それらのうち 0010 と 0001 の位置関係が変調ベクトル $\mathbf{k} = (00\gamma)$ で表現される。00ss の項は、第 2 部分構造 [Si] における対称操作のうち、 $2/m$ および $2/d$ に関連する z 座標に $+1/2$ の並進操作が加わることに相当する。さらに詳細な対称操作に関する記述は文献になされているので併せて参照されたい²²⁾。

两部分構造の周期が異なるので、通常は Mn および Si の位置に変位変調が生じる。[Mn] および [Si] 部分構造のそれぞれの基本構造 (変位変調を考慮しない単位胞) では、Mn および Si 原子はそれぞれ (0, 0, 0) および (1/4, 1/4, 1/4) とそれらの等価な位置を占有する。変位変調が生じると、上下の単位胞間でも一見、並進対称性が失われているように原子の位置が変わりうる。これは非整合複合結晶に特有の現象である。各原子の変位変調は、 x , y および z 方向への変調関数として：

$$u_j(v) = \sum_{i=1}^n \{A_{ij} \cos(2\pi i v) + B_{ij} \sin(2\pi i v)\}$$

で表される。ここに、 A_{ij} および B_{ij} ($i = 1 \sim n$, $j = x, y, z$) は変調振幅の $\cos$ および $\sin$ 項であり、これらが大きいほど変位変調振幅が大きいことを示す。 i は変調の次数であり電子回折パターンの衛星反射の次数に対応する。HMS では通常 8 次の衛星反射まで観察される。 v は第 4 軸座標と呼ばれ、两部分構造の c 軸長の位相差を 0 から 1 の周期で表現したものに相当する。定義により [Mn] 部分構造では $v = \gamma \times z_{\text{Mn}}$, [Si] 部分構造では $v = (z_{\text{Si}} - 1/4)/\gamma$ である。ここで現れた z_{Mn} および z_{Si} は、それぞれの基本構造における z 座標である。

Fig. 2 および Fig. 3 に、中性子回折データの Rietveld 解析によって精密化された $\text{MnSi}_{1.7361}$ の原子の変位変調と結晶構造 ($4 \times c_{\text{Mn}}$ の範囲の原子) を示す⁴⁾。解析には JANA2000 ソフトウェアを用いた²³⁾。縦軸の左側は基本構造からの変

Fig. 2 Displacive modulations of the Mn and Si atoms plotted as a function of the fourth superspace coordinate, v .

Fig. 3 Revealed modulated composite structure of $\text{MnSi}_{1.736}$ at room temperature. The atoms within $4 \times c_{\text{Mn}}$ lengths are depicted.

位を示し、また右側はその変位を nm 単位で表している。[Mn]部分構造の Mn 原子は、 x , y 方向には変位変調は存在せず、 z 方向にのみ最大で $u_z = 0 \pm 0.025$ 程度の座標の変位(長さにして 0.012 nm 程度)が生じていることがわかる。今、

z 方向に積層する 1~4 個目の単位胞の z 座標を考えると、それらは 1 個目の単位胞の原点を基準として $z_{\text{Mn}} = 0, 1, 2, 3$ であるから、対応する第 4 軸座標は $v = 0, 1.7361, 3.4722, 5.2083$ である。変調関数の周期は 1 であるから、1 以上の v の値は $0 \leq v \leq 1$ に還元しても等価である。したがって、4 つの第 4 軸座標はそれぞれ $v = 0, 0.7361, 0.4722, 0.2083$ となる。図から $v = 0.2083$ では $u_z \sim 0.02$ に相当することが読み取れるので、4 個目の単位胞の原点は実際には $+z$ 方向に大きく変位変調していることがわかる。

一方、[Si]部分構造の Si 原子は、対称性から x , y , z のいずれの方向にも変位変調が許される。 z 方向の変位の絶対値は Mn 原子のそれと同程度であるが、 x , y 方向では最大でその 5 倍近い 0.055 nm も $x_{\text{Si}} = y_{\text{Si}} = 1/4$ の位置から変位する。Si 原子の x , y 面内での変位変調の程度を、 z 方向に積層する 1~4 個目の単位胞に注目して確認してみる。基本構造での Si の座標は $(1/4, 1/4, 1/4)$ であるから、1~4 個目の単位胞の Si 原子の z_{Si} 座標は、 $1/4, 5/4, 9/4, 13/4$ である($z_{\text{Si}} = 3/4$ 等にも等価な位置があるが、ここでは簡単のため省略する)。よって、 $v = (z_{\text{Si}} - 1/4)/\gamma = 0, 0.5760, 1.1520, 1.7280$ となるので、これらも $v = 0, 0.5760, 0.1520, 0.7280$ に還元される。これらの座標に対応する x_{Si} , y_{Si} 座標の変位変調は、 $v = 0$ では $(u_x, u_y) \sim (0.35, 0.23)$ であり $(1/4, 1/4)$ から大きく変位変調していることがわかる。 $z_{\text{Si}} = 1/4$ の高さには、梯子を形成するもう一つの Si 原子が位置している。この Si の位置は $x = y = 1/2$ に存在する 2 回回転軸により、 $(1 - u_x, 1 - u_y) \sim (0.65, 0.77)$ であることがわかる。同様にして、 $v = 0.5760, 0.1520, 0.7280$ にある Si の座標は、それぞれ $(u_x, u_y) \sim (0.16, 0.32), (0.32, 0.16), (0.22, 0.35)$ および $(1 - u_x, 1 - u_y) \sim (0.84, 0.68), (0.68, 0.84), (0.78, 0.65)$ と求めることができる。つまり、複合結晶という特異な結晶においては、配列が比較的規則正しい原子と、アモルファス並みに乱れている原子が共存可能であると解釈することもできる。実際、X 線回折パターンを見ると、[Si]部分構造に属する回折ピークはそれ以外のピークに比べて半値幅が 2 倍程度も異なることが多い。このような特徴をうまく利用すれば、優れた熱電特性発現に向けた指針の一つとして謳われている、キャリアの伝導面の配列を規則正しく維持し、それ以外のフォノンの伝播経路の原子配列を乱す、いわゆる Phonon Glass Electron Crystal (PGEC)²⁴⁾を実現できるかも知れない。

興味深いことに、Si 原子の (u_x, u_y) 座標はいかなる HMS に対しても、 γ の値を代入して計算すると、Fig. 2(下図)の 2 本の線に重なる。また、格子定数や γ が大きく異なる (Mo, Rh)Ge _{γ} ²⁵⁾等の他の NCL に対しても、X 原子の x_{Si} , y_{Si} 座標はこの 2 本の線に重なることから、これらの曲線は NCL の変位変調を表すユニバーサル曲線と言っても過言ではない。一見ランダムに見える X 原子の配列は、NCL の種類によらず同一の法則に従って配列しているのである。

3. HMS の電子構造

3.1 状態密度と電子構造

近年、第一原理計算による電子構造評価と Boltzmann 輸

送理論を利用した熱電特性予測が活発に行われるようになってきた．実験家である著者も物質探索のルーチンワークとして本手法を取り入れている．しかし，HMS の非整合構造を取り扱える第一原理計算ソフトウェアは実在しないため，計算には 3 次元の整合結晶構造を近似する必要がある．本稿では最も簡単な 3 次元構造である Mn_4Si_7 を初期モデルとして，WIEN2k コード²⁶⁾を用いて電子構造評価を行った．せっかく変調構造を詳細に解明して γ の値を小数点以下 4 桁程度まで導出しても，電子構造計算に使えないなら前項の構造解析はあまり意味がないように思えるが，構造解析で精密化された γ の値は，3.3 章で重要なパラメータと関連することがわかるので，決して無意味ではない．

第一原理計算による HMS の電子構造を最初に報告したのは，おそらく Imai ら²⁷⁾であろう．彼らは Mn_4Si_7 および $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ の 2 つの整合構造に関する計算を行い， Mn_4Si_7 は Fermi 準位がバンドギャップ中に位置する半導体であることを示し，また $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ は，Fermi 準位が価電子帯の上部を僅かに切る金属であると指摘した．2008 年には Migas らも同様な報告を行っている．Fig. 4 に著者らにより計算された Mn_4Si_7 の状態密度(DOS)および電子構造を示す．Migas ら²⁸⁾とはほぼ同条件で計算を行っているため，結果も殆ど同様である． Mn_4Si_7 の DOS は， $-4 \sim -1$ eV にかけての主に Mn-d と Si-p の混成からなる幅広いバンドと， $-1 \sim 0$ eV にかけての主に Mn-d 軌道からなる幅の狭いバンドから構成される．また，禁制帯幅 $E_g \sim 0.7$ eV を隔てて，伝導帯にも幅の狭い別のバンドが存在する． Mn_4Si_7 における Fermi 準位は価電子帯の最上部に存在することから，この相は p 型半導体であることが推察される． $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ や $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ の DOS もほぼ同様な形になり，単純にエネルギー軸を Fermi 準位が価電子帯の上部を切る位置に平衡移動したものと見なすことができる．これは後述するリジッドバンドモデルの有効性を支持するものである． $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ や $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ の電子構造から推定される Fermi 面は， c^* 方向(Γ 点から Z 点)に伸びる葉巻状であり，実空間における 2 次元性の強い伝導を示唆している．

Fig. 4 Total density-of-states (DOS) of Mn_4Si_7 .

3.2 熱電特性の予測

HMS は 800 K 近傍で最大の性能を示すため，800 K における熱電特性を BoltzTraP コード²⁹⁾を用いて評価した．Fig. 5 に Mn_4Si_7 構造に対して行われた計算結果を示す．上から順に (a) DOS, (b) Seebeck 係数, (c) 導電率および (d) 出力因子であり，横軸 ε は Fermi 準位近傍の電子のエネルギーで，リジッドバンドを仮定した際の電子数の増減に対応する．輸送特性の異方性を見るために， a 軸および c 軸に平行な成分をそれぞれ実線および破線で示している．無置換試料の物性値は $\varepsilon = 0$ のそれを見れば良く，また電子(ホール)ドーピングにより電子数が右(左)に変化すると，それぞれの物性値も図中の曲線のように変化すると予測される．

800 K における無置換試料の Seebeck 係数は， a 軸に平行な場合 $S_a = 219 \mu\text{V/K}$ ，および c 軸に平行な場合 $S_c = 245 \mu\text{V/K}$ と計算される．これらは単結晶試料の典型値 $S_a = 190 \mu\text{V/K}$ および $S_c = 250 \mu\text{V/K}$ とよく一致している¹⁾．計算および実測値とも， c 軸に平行な値の方がやや大きいことがわかる．導電率および出力因子の計算にあたっては，実測値と一致するように緩和時間を $\tau = 0.5 \times 10^{-14} \text{ s}$ ($//a$ 軸) および $\tau = 0.33 \times 10^{-14} \text{ s}$ ($//c$ 軸) とし，温度によらず一定であると仮定した．800 K における計算値は $\sigma_a = 268 \text{ S cm}^{-1}$ および $\sigma_c = 79.5 \text{ S cm}^{-1}$ であるのに対して，単結晶試料での観測値は $\sigma_a = 300 \text{ S cm}^{-1}$ および $\sigma_c = 85 \text{ S cm}^{-1}$ である．多少の絶対値の差はあるものの異方性をほぼ再現している．Seebeck 係数と導電率から計算される出力因子は $(S^2\sigma)_a = 1.29 \text{ mW/K}^2 \text{ m}$ および $(S^2\sigma)_c = 0.48 \text{ mW/K}^2 \text{ m}$ と計算され， ab 面内の方が 3 倍近く出力因子が大きいことが予測できる．多結晶

Fig. 5 Evaluated thermoelectric properties at 800 K.

試料を用いた場合は両方向の物性値がほぼ平均され、両者の中間の値が観察されるはずである。BoltzTraP では当然、熱伝導率も計算できるので無次元性能指数 ZT も導出可能であるが、キャリアの寄与とフォノンの寄与の和で表される熱伝導率は、ここではキャリアの寄与のみが計算される。熱伝導率と導電率には両方緩和時間の項が含まれるが、幸いなことに ZT の計算の際には分母と分子で相殺される。しかし、得られる ZT は格子熱伝導率の寄与を 0 とした極限の場合であるので、実際の ZT は計算により得られる値よりは小さくなるはずである。

HMS の Mn あるいは Si を価電子数の異なる他の元素で部分置換すると、 ε が左右に平行移動して熱電特性が変化する。価電子数が Mn より小さい Cr で部分置換するなどして、 ε を左側にシフトさせれば、800 K における出力因子は $2 \text{ mW/K}^2 \text{ m}$ 程度まで上昇することが予測される。逆に価電子数が Mn より大きい Fe で部分置換するなどして、 ε を右側にシフトすることができれば、試料はやがて n 型伝導を示すようになり、p 型試料と同程度の Seebeck 係数の絶対値を示しうることが推察される。また、出力因子は最大で $4 \text{ mW/K}^2 \text{ m}$ を上回ることが予測される。 $4 \text{ mW/K}^2 \text{ m}$ という出力因子は、実用 Peltier 材料の Bi_2Te_3 系材料が室温近傍で示す性能に匹敵することから、実際にそのような試料が合成できればインパクトはかなり大きいはずである。

今回の計算では実測値をほぼ再現できたが、それは緩和時間の近似が良い値であったからであろう。第一原理計算をどこまで信用するかは、各人の裁量に委ねられることを強調しておきたい。

3.3 VEC の概念

Heusler 合金における Slater-Pauling 曲線³⁰⁾のように、リジッドバンドモデルの基で合金の電子状態や物性の関係を考察する際に、しばしば VEC の概念が用いられる。ここで VEC とは Valence Electron Counts per number of transition metals の略で、遷移金属 1 つあたりの価電子数に相当する。 RuGa_2 ¹⁰⁾等、多くの NCL においては VEC は 14 近傍の値を取ることが知られている (Table 1 参照)。これは、M 原子の d 電子 10 個と X 原子の s, p 電子 4 個が価電子帯を形成していることに由来する²⁰⁾。HMS の場合、 MnSi_y の構造式に適用すれば $\text{VEC} = 7 + 4y$ であるから、 Mn_4Si_7 ($\text{MnSi}_{1.75}$) では 14、 $\text{MnSi}_{1.7361}$ では 13.94 程度となる。

単純な結晶構造を持つ物質に対して、第一原理計算により元素の部分置換効果を考える際は、単位胞を 3 方向に数倍伸ばした “super cell” を仮定し、その一部の元素を置き換えて計算をすることで、計算時間は多少延びるにしてもそれほど大変ではない。しかし、非整合構造を取る HMS の場合は、仮定する整合構造が元々長い格子定数を持っているので、super cell を用いた置換元素効果の計算には膨大な時間を要する。そこで、本研究では VEC の概念を用いて合金設計や熱電特性の考察を行うことにしている。HMS の Si サイトは、通常の合成実験では最大でも 1 at% 程度しか部分置換することはできない。したがって、置換実験は主に Mn サイトに対して行われている。

Mn サイトを置換する元素 M の価電子数を V_M とすると、 $(\text{Mn}_{1-x}\text{M}_x)\text{Si}_y$ 固溶相の VEC は $7(1-x) + V_Mx + 4y$ で表される。注意しなければならないのは、元素置換により 1, 2 項だけではなく最後の項も変化することである。なぜなら、各部分構造の c 軸長は置換元素の原子半径に依存して変化するからである。次項で述べるように、原子半径が Mn と大差ない Cr や Fe で部分置換すると、 y の項の寄与は小さく、 y は x に対して直線的な変化をする。しかし、すべての置換元素で直線的な変化をするわけではなく、原子半径の大きい V による部分置換では、 y の項による効果も大きく働く。この結果固溶限は数%でも、僅かな置換量で VEC を Cr 置換固溶相並みに大きく変化させ得ることがわかっている³¹⁾。

4. HMS の熱電特性

4.1 熱電特性に及ぼす Mn サイトの部分置換効果

Cr や Fe による Mn サイトの部分置換は、1970 年代から既に行われていた。Nikitin と Tarasov³²⁾ は、これらの固溶相の室温における Seebeck 係数と導電率を測定し、Fig. 6 に類似したデータを報告している。しかし、出力因子や熱伝導率の温度変化は報告されておらず、 ZT の値も未報告であった。

元素の部分置換により y が変化することを考慮して行われた置換実験はそれほど多くない。おそらく Flieher ら³³⁾ がその最初だと思われるが、彼らは熱電特性の報告はしていない。Kikuchi ら³⁴⁾ は $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_y$ 固溶相を合成し、固溶限が $x = 0.20$ であることを明らかにするとともに、 y が x に対して $1.7326(3)$; $x=0$ から $1.7581(2)$; $x=0.20$ まで直線的に増加することを報告した。また彼らはこの固溶相の熱電特性を報告し、Fig. 6 に示すようにこの系の ZT が x とともに増大す

Fig. 6 Thermoelectric properties of polycrystalline samples of the $(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{Si}_7$ solid solution.

ることを見出した. x の増加とともにホールキャリア数が増大して導電率が上昇し, 800 K における出力因子は $1.0 \text{ mW/K}^2 \text{ m}$ ($x=0$) から $1.5 \text{ mW/K}^2 \text{ m}$ ($x=0.20$) 間で単調に増加することが明らかになった³⁴⁾. この傾向は 3.2 項で述べたものと定性的に一致する. 一方, 熱伝導率(κ_{total})は x の増加とともに単調に減少する. これは熱伝導率に対するキャリアの寄与(κ_{carrier})が増加したにもかかわらず, フォノンの寄与が大幅に低下することを示している. $x=0.20$ 試料の SEM 像には, Cr-rich($x \sim 0.3$)と Mn-rich($x \sim 0.1$)なデンドライト状のドメインが数十 μm 程度のスケールで分布しており, この結果, 長波長フォノンが効果的に散乱されたものと解釈できる³⁴⁾. このドメインサイズをさらに小さく, しかも均一に分散させることができれば, より短波長フォノンの伝播の抑制により大幅な熱伝導率の低下が期待され, ひいては ZT のさらなる増大に繋がるものと考えられる.

Miyazaki ら³⁵⁾は $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_y$ 固溶相を合成し, 固溶限が $x=0.35$ であることを明らかにした. また y が x に対して $1.7326(3)$; $x=0$ から $1.6814(3)$; $x=0.35$ まで直線的に減少することを報告した. この変化に伴い, $x>0.23(5)$ で $\text{VEC}>14$ となることが予測され, 実際, Fig. 7 に示すように $x>0.28$ で n 型への遷移が確認されている. この図では, 300 K および 800 K における Seebeck 係数の絶対値の x 依存性が示されている. いずれの温度においても細部の形状は異なるものの, Fig. 5 で見られた傾向が再現されており, Mn サイトを価電子数の異なる元素で部分置換した際にも, リジッドバンドモデルがある程度適用できることを物語っている. Fe 置換により得られた n 型試料は, Seebeck 係数の絶対値は p 型試料のそれにほぼ匹敵するものの, 電子キャリア数が充分ではないために, 導電率は最大で $x=0.30$ 試料の 87 S cm^{-1} (@300 K) と p 型試料のそれに比べてかなり低い. このため, n 型試料の ZT の最大値は 0.071 ($x=0.30$ @644 K) に留まっている.

n 型試料の性能に関しては, Okamoto ら³⁶⁾が $(\text{Mn}_{1-x}\text{Ru}_x)\text{Si}_y$ 固溶相(論文での表式は異なる)に対して精力的に研究を行い, $x=0.10$ 試料で $ZT=0.76$ (@874 K)を報告している. この系の出力因子は Cr 置換固溶相と大きな差はないものの, 重元素置換による熱伝導率の低減効果が顕著であり, 広い温度域で $\kappa<1.5 \text{ W/K m}$ を維持している. 高価な Ru の使

Fig. 7 Seebeck coefficient of $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_y$ solid solution measured at 300 K and 800 K as a function of x .

用は, 広範な応用のためにはできる限り避けたいが, 10% 程度の比較的少量の置換で熱伝導率が $1/2$ 程度に減少することは, 高 ZT 達成の道標として重要な知見である.

4.2 微細組織制御による性能向上の試み

キャリアの平均自由行程を低下させずにフォノンの伝播を抑制させるために, 平均粒径をナノ〜ミクロンサイズに制御するアプローチが行われている. 例えば, Bernard-Granger ら³⁷⁾は, ガスアトマイズ法により直径 $10 \mu\text{m}$ 程度に粒径を揃えた球形粉末を合成し, それを放電プラズマ焼結 (SPS) することにより, 無置換 HMS でも 800 K 近傍で $ZT \sim 0.7$ を達成できることを報告している. 彼らの合成した試料は, 通常の溶解法により合成された試料と同等な出力因子を示すものの, 300~800 K において熱伝導率が 2 W/K m 程度に減少している. 熱伝導率低下のメカニズムは明らかではないが, ナノレベルの組織制御を試みた多くの報告では ZT が最大でも 0.5 程度までしか向上しない³⁸⁾ことを考えると, 大量生産に向くガスアトマイズ法によるアプローチで性能が大幅に向上することは注目値する. 同様な手法を Cr 置換試料や Ru, Fe 置換試料に適用すれば, さらなる ZT の増加が見込めるのではないかと期待される.

4.3 熱膨張

物質の熱膨張に関する知見は, 発電モジュールを構成する際に極めて重要であるので, ここで述べておきたい. π 型の発電モジュールを構成するには, p 型素子, n 型素子および電極材料のいずれもが, 使用想定温度範囲で同等の熱膨張係数を持つ必要がある. HMS の熱膨張係数については, ディラトメータや高温 X 線回折を用いた報告があるが, その値は報告によってかなりの差がある. Kikuchi ら³⁹⁾は, 超空間群 $I4_1/amd(00\gamma)00ss$ を用いて HMS の高温 X 線回折データ

Fig. 8 Lattice parameters of $\text{MnSi}_{1.736}$ measured by means of high temperature X-ray diffraction.

Table 2 Determined linear and volume thermal expansion coefficients, α and β , of HMS by means of high-temperature X-ray diffraction. The α values of Mg_2Si , Ti and Ni are listed in the lower part.

Compound	T/K	298	1173
$\text{MnSi}_{1.736}$ (HMS)	$\alpha_a/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	11.9(2)	11.8(2)
	$\alpha_{c\text{Mn}}/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	12.6(2)	12.5(2)
	$\alpha_{c\text{Si}}/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	10.7(5)	32.8(4)
	$\beta/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	36.6(2)	35.6(2)
Compound	T/K	300	800
Mg_2Si	$\alpha_a/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	7.5	—
Ti	$\alpha_a/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	—	11.1
Ni	$\alpha_a/10^{-6} \text{ K}^{-1}$	—	16.8

の解析を行い、格子定数の温度変化を明らかにした。Fig. 8 に彼らの示した結果を示す。1200 K 以上の温度では一部酸化が生じるため、それ以下の温度での測定を行っている。 a 軸長は 0.55252(2) nm(298 K) から 0.55825(1) nm(1173 K) に、また c_{Mn} 軸長は 0.43656(1) nm(298 K) から 0.44125(1) nm(1173 K) まで、温度に対してそれぞれ単調に増加する。一方、 c_{Si} 軸長は、773 K までは温度に対して単調に増加し、それ以上の温度域ではその傾きがほぼ 3 倍になることが明らかになった。その結果、 γ の値は 298~773 K ではほぼ一定値 $\sim 1.7387(1)$ をとるものの、それ以上の温度では $1.764(2) - 3.3(2) \times 10^{-5} T$ に従って温度上昇とともに直線的に減少する。このことは、773 K 以上では組成が変化することを意味し、せっかく性能が最大になる 800 K 近傍でクラック生成や破壊が生じる原因となり得るため、モジュール応用に向けた観点からは一つの大きな欠点である。この点に対しては Cr による部分置換が有効であることがわかっている。

Table 2 に格子定数の温度変化から明らかになった HMS の線熱膨張係数 α および体積膨張係数 β を示す。添字はそれぞれの軸方向であることを示している。表には、HMS と対(ペア)になることが想定される n 型材料 Mg_2Si や、電極候補材料の値も示してある。表から、HMS はその構造から予想されるものとは異なり、 a 軸および c_{Mn} 軸方向の線熱膨張係数がいずれも $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度で大きな異方性はないことがわかる。体積熱膨張係数も同様である。 c_{Si} 軸長の変化に対応して、 c_{Si} 軸の線熱膨張係数は 773 K 以上で $32.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度と 3 倍近くに文字どおり膨張する。これは従来の 3 次元対称性を用いた構造解析では、決して得られない情報である。この現象の解釈として、両極性拡散によって指数関数的に増加した電子キャリアが、電子構造上は Si の反結合性軌道に入るので、Si-Si 間距離がするためではないかと考えられる。

800 K 近傍以下で使用することを想定すると、HMS の α は一般的な金属の値とほぼ同程度であり、熱膨張の観点からは Ti や Ni 等⁴⁰⁾は電極材料として適している。一方、 Mg_2Si の α は室温で $7.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 程度⁴¹⁾であり、HMS とペアにするには値が大きく異なる。モジュール化を考えると、

HMS の相手としては相性があまり良くないものと考えられる。 α が同程度だと推定される NCL において、原料コストが低く、かつ材料としてのポテンシャルの高い n 型化合物が発見されることを期待したい。

5. お わ り に

HMS は、 c 軸長の異なる 2 つの部分構造[Mn]および[Si]からなる非整合複合結晶である。結晶構造の記述に(3+1)次元の超空間群を導入することにより、これまでは看過されていた細部の変調構造や熱膨張係数の異常がクローズアップされ、また元素置換や温度変化により c 軸長比(組成比にも対応する) γ が変化するなど、この系の熱電特性の根幹に関わる重要な知見が数多く明らかになりつつある。HMS に限らず、自然界には熱電材料に適した非整合複合結晶が多数存在するはずである。本稿がその探索を行う際の一助になれば幸いである。

HMS の結晶構造と熱電特性に関する研究を主導した菊池祐太博士ならびに林慶准教授に感謝の意を表する。本研究は、財団法人日本学術振興会(JSPS)の科学研究費補助金(課題番号 25289222 および 25・5741)により行われた成果をまとめたものである。

文 献

- 1) M. I. Fedorov and V. K. Zaitsev: *Thermoelectric Handbook*, chap. 31, ed. by D. M. Rowe, (CRC press, Boca Raton, FL, 2006).
- 2) Y. Miyazaki, M. Onoda, T. Oku, M. Kikuchi, Y. Ishii, Y. Ono, Y. Morii and T. Kajitani: *J. Phys. Soc. Jpn.* **71** (2002) 491-497.
- 3) Y. Miyazaki, T. Miura, M. Onoda, M. Uchida, Y. Ishii, Y. Ono, Y. Morii and T. Kajitani: *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 7467-7473.
- 4) Y. Miyazaki, D. Igarashi, K. Hayashi, T. Kajitani and K. Yubuta: *Phys. Rev. B* **78** (2008) 214104.
- 5) H. Nowotny: *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*, ed. by L. Eyring and M. O'Keeffe, (North Holland, Amsterdam, 1970) pp. 223-237.
- 6) W. Jeitschko: *Acta Crystallogr. B* **33** (1977) 2347-2348.
- 7) D. J. Poutcharovsky and E. Parthé: *Acta Crystallogr. B* **30** (1974) 2692-2696.
- 8) H. Völlenkle, A. Preisinger, H. Nowotny and A. Wittman: *Z. Kristallogr.* **124** (1967) 9-25.
- 9) W. Jeitschko and E. Parthé: *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 417-430.
- 10) W. Jeitschko, H. Holleck, H. Nowotny and F. Benesovsky: *Monatsh. Chem.* **94** (1963) 838-840.
- 11) O. Schwomma, H. Nowotny and A. Wittmann: *Monatsh. Chem.* **95** (1964) 1538-1543.
- 12) H. Völlenkle, A. Wittman and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.* **98** (1967) 176-183.
- 13) G. Flieher, H. Völlenkle and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.* **99** (1968) 877-883.
- 14) U. Gottlieb, A. Sulpice, B. Lambert-Andron and O. Laborde: *J. Alloy. Compd.* **361** (2003) 13-18.
- 15) H. Völlenkle, A. Wittman and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.* **97** (1966) 506-516.
- 16) O. Schwomma, A. Preisinger, H. Nowotny and A. Wittmann: *Monatsh. Chem.* **95** (1964) 1527-1537.
- 17) H. Völlenkle, A. Wittman and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.* **95** (1964) 1544-1549.
- 18) G. Flieher, H. Völlenkle and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.* **98** (1967) 2173-2179.
- 19) G. Zwilling and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.* **104** (1973) 668-675.

- 20) D. C. Fredrickson, S. Lee and R. Hoffmann: *Inorg. Chem.* **43** (2004) 6159–6167.
- 21) A. Yamamoto: *Acta Crystallogr. A* **49** (1993) 831–846.
- 22) Y. Miyazaki: *Neutron Diffraction*, chap. 11, ed. by I. Khidirov, (Intech Open Access Book, Rijeka, Croatia, 2011).
- 23) V. Petricek, M. Dusek and L. Palatinus: JANA2000 The Crystallographic Computing System, Institute of Physics, Prague, (2000).
- 24) G. A. Slack and V. G. Tsoukala: *J. Appl. Phys.* **76** (1994) 1635–1671.
- 25) F. E. Rohrer, H. Lind, L. Eriksson, A.-K. Larsson and S. Lidin: *Z. Kristallogr.* **215** (2000) 650–660.
- 26) P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz: WIEN2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, 2001).
- 27) Y. Imai, M. Mukaida and T. Tsunoda: *Intermetallics* **8** (2000) 381–390.
- 28) D. B. Migas, V. L. Shaposhnikov, A. B. Filonov, V. E. Borisenko and N. N. Dorozhkin: *Phys. Rev. B* **77** (2008) 075205.
- 29) G. K. H. Madsen and D. J. Singh: *J. Comput. Phys. Commun.* **175** (2006) 67–71.
- 30) I. Galanakis, P. H. Dederichs and N. Papanikolaou: *Phys. Rev. B* **66** (2002) 174429.
- 31) Y. Kikuchi: Doctor Thesis, Graduate School of Engineering, Tohoku University, (2015).
- 32) E. N. Nikitin and V. I. Tarasov: *Fiz. Tverd. Tela* **13** (1971) 3473–3475.
- 33) G. Flieher, H. Völlenkle and H. Nowotny: *Monatsh. Chem.* **99** (1968) 2408–2415.
- 34) Y. Kikuchi, Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani: *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 085801.
- 35) Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta and T. Kajitani: *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 035804.
- 36) N. L. Okamoto, T. Koyama, K. Kishida, K. Tanaka and H. Inui: *Acta Mater.* **57** (2009) 5036–5045.
- 37) G. Bernard-Granger, M. Soulier, H. Ihou-Mouko, C. Navone, M. Boidot, J. Leforestier and J. Simon: *J. Alloy. Compd.* **618** (2015) 403–412.
- 38) See for example, R. Zhao, F. Guo, Y. Shu, X. Zhang, Q. Liu and J. Zhang: *J. Minerals, Metal. Mater. Soc.* **66** (2014) 2298–2308.
- 39) Y. Kikuchi, T. Nakajo, K. Hayashi and Y. Miyazaki: *J. Alloy. Compd.* **616** (2014) 263–267.
- 40) *Chronological Scientific Tables*, (National Astronomical Observatory of Japan, Maruzen, 2005) pp. 397–398.
- 41) Y. Michiura, K. Nakamura and K. Kondoh: *Kurimoto Giho* **51** (2004) 22–25.