

# 熱電半導体 $\text{MnSi}_{1.75-x}$ の結晶構造

## Crystal structure of the thermoelectric semiconductor $\text{MnSi}_{1.75-x}$

5EC27 氏名 三浦 英生  
電子材料研究室 指導教員 大杉 功 教授

### 1. 概要

本実験では、 $\text{MnSi}_{1.75-x}$  ( $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ ,  $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ ,  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ )をアーク溶解により合成し、ディフラクトメータによる測定、ラウエ法による観察を行い、構造の確認をしている。現段階では、サンプル4種を合成し、ディフラクトメータによる測定を $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ の2種について行った。これらは異なる物質であることは分かったが、構造の違いまでは判別できなかった。そこで、さらに詳しく調べるため、ラウエ法を用いて、それぞれの単結晶を探し出した。

### 2. はじめに

熱電半導体とは、電流を流すと吸熱と放熱を生じるペルチェ効果と温度差を与えることで、発電をするゼーベック効果が優れている半導体をいう。

ここでは、熱電半導体材料の中でも資源的に豊富で廃棄しても自然環境に害の少ない材料であり、高温での使用が可能な材料の候補のひとつである $\text{MnSi}_{1.75-x}$ について調べる。この熱電半導体の結晶構造の詳細は未だ明らかにされていない。そこで、本実験では結晶構造を明らかにし、性能を向上させることを目的としている。

### 3. 実験方法

MnとSiを $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ ,  $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ ,  $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ ,  $\text{Mn}_4\text{Si}_7$ の組成比でアーク溶解をした。この時、アーク溶解前後の重量誤差が0.6%未満で化合できた物質を測定サンプルとする。そして、サンプルを乳鉢で粉末にし、ディフラクトメータでそれぞれのディフラクトパターンを観察した。得られたパターンを解析ソフトJADEを用いて、データベースとの比較を行い、物質同定を行った。また粉末にする前のインゴットから単結晶らしきものを取り出しラウエ写真を撮影し単結晶であることを確認した。

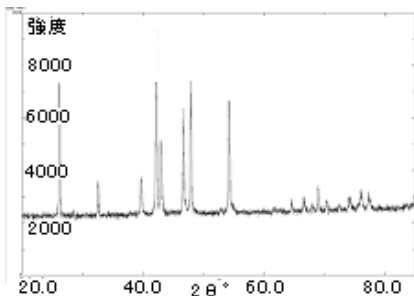


図1サンプル $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ 10-3のX線回折プロファイル

### 4. 結果

(1)4種類のサンプルについて、ディフラクトメータにより測定を行い、JADEを用いてのデータベースと比較した。結果を以下の表に示す。

サンプル番号	仕込み組成	ICCD-PDF番号	同定された組成比
9-6	$\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$	65-2862	$\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$
10-3	$\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$	72-0032or 89-2413	$\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$
11-1	$\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$	26-1251	$\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$
12-2	$\text{Mn}_4\text{Si}_7$	72-2069	$\text{Mn}_4\text{Si}_7$

表1データベースとの比較

すべてのサンプルが希望した組成で化合されたことがわかる。

サンプル10-3に関しては、今回測定されたプロファイルだけからでは、2種類のいずれかであるかを判断できなかった。

(2)単結晶と思われる、表面に鏡面光沢のある、ファセットを有する結晶を取り出し、ラウエ写真の撮影を行った。

今回はサンプル9-6と10-3について行った。撮影の結果、二つのサンプルともに、鮮明な回折斑点が得られたので、単結晶であることが分かった。

写真1サンプル  
9-6 $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$



### 5. 今後の発展

サンプル11-1と12-2についても単結晶の確認を行う必要がある。そして、さらに詳しく結晶構造を調べる為、ワイゼンバルク法や、回転結晶法を用い、観察する必要がある。

### 文献

- [1] A.B.Gokahale and G.J.Abbaschian: BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS, pp.2602-2603 (1990),
- [2] B.D.CULLITY: 新版カリティX線回折要論, pp.211-255(1980),
- [3] 桜井 敏雄: X線結晶解析, pp. 1-177(1978),