

1. はじめに

近年応用が期待されている熱電半導体の1つにマンガンケイ化物: MnSi_{2-x} がある。従来の熱電半導体は原料として毒性重金属や希少金属を使用するものが多いが、その点Mn、Siは共に毒性がなく天然に豊富に存在するため、マンガンケイ化物は環境適合材料候補として注目されている。しかし、この化合物は比較的広い組成範囲で存在し、複数の結晶構造が存在するとされるが定説が無い。そこで、本研究ではアーク溶解法で種々の組成を有する試料を作製し、組成と結晶構造との関係についてX線回折法及びX線蛍光分析法を用いて解析・検討を行った。

2. 実験

MnSi_{2-x} の組成域内で様々な仕込み組成で材料を秤量し、アーク溶解法によってインゴット(金属塊)を作製した。作製した試料について、熔融前後の質量減少率、上位同定される組成、元素比率をそれぞれデータ化して評価した。測定結果に応じて注目すべき組成域を定め、その領域で多くの試料を作製して繰り返し解析を行った。

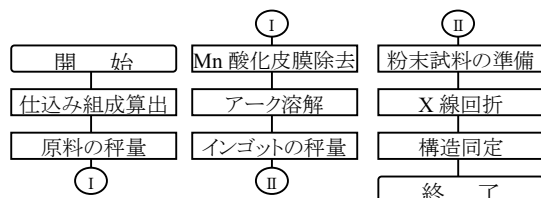


図1 作業工程

3. 結果

(1) 仕込み組成と同定結果の検討

仕込み組成を変化させながら順に試料を作製してX線回折法による物質同定を行ったところ、仕込み組成が $\text{MnSi}_{1.78}$ 付近よりもSi量が多い領域において同定結果に過剰なSiのピークが見られるようになった。そこで、この近傍組成に注目し、解析を行った。

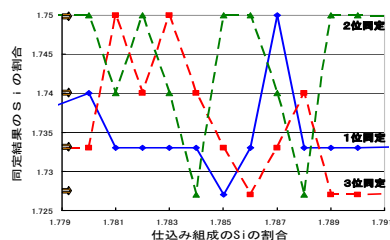


図2 仕込み組成と同定結果の関係

(2) 作製されたインゴットの元素比率の検討

仕込み組成 $\text{MnSi}_{1.78}$ 付近の試料を解析していったところ、仕込み組成 $\text{MnSi}_{1.785}$ において回折プロファイルに過剰Siのピークが重畳し始めることが分かった。この結果を元に、作製条件を等しくした仕込み組成 $\text{MnSi}_{1.785}$ の試料を複数作製し、X線蛍光分析法にて元素比率を特定し、X線回折法により熔融前後質量減少率とSiの重畳度合いを比較した。

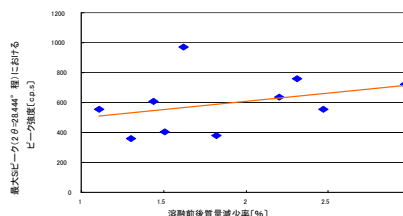


図3 熔融による質量減少率とSiのピーク強度

4. 結論

(1) 図2及びその前後の仕込み組成について試料を解析した結果、アーク溶解法では $\text{MnSi}_{1.733}$ が出来やすく、 $\text{MnSi}_{1.64}$ は出来ない可能性が高いといえる。これはアーク溶解法では溶解後に急冷されるためと考えられる。

(2) 元素比率を調べた結果、熔融時にMn、Siの両方が減少する。原料の一部が気化するためMnの方が減少量が多いことがわかった。

(3) 図3より、質量減少率とSi含有率には見かけ上比例関係が有るが、バラツキが大きく相関性が弱い。Mn、Siいずれが先に溶解し始めるかによってインゴットの組成が異なる恐れがある。

(4) 図3の試料をX線回折にかけた結果より、 MnSi_{2-x} では $x < 0.215$ の仕込み組成においては $\text{MnSi}_{1.75}$ とSiの混合物が出来やすいといえる。

5. 今後の発展

インゴット表面とその内部とで分析結果の違いがあるか否かを調べることで、試料全体としての構造を確かめる必要がある。

文献

- [1]坂田亮(編), “熱電変換工学”, (サイペック社, 2001), pp.233-237.
- [2]B.D.Cullity, “X線回折要論”, (アグネ社, 1980), pp.77-78.
- [3]A.B.Gokahale and G.J.Abbaschian, “Binary Alloy Phase Diagrams”, (1990), pp.2602-2603.