

Mg_{2-x}Si の格子間サイトにおける Mg の定量的評価**Quantitative Analysis of Mg in the interstitial site of Mg_{2-x}Si**

東北大院工 °窪内 将隆, 林 慶, 宮崎 譲

Tohoku Univ., °Masataka Kubouchi, Kei Hayashi and Yuzuru Miyazaki

E-mail: hayashik@crystal.apph.tohoku.ac.jp

【はじめに】 毒性が低く安価で軽量の Mg₂Si は、有望な n 型熱電材料として注目されている。第一原理計算結果によると Mg₂Si は p 型伝導を示すはずだが、合成された Mg₂Si は n 型伝導を示す。これは格子間サイト (1/2 1/2 1/2) に若干量の Mg (Mg_i) が存在し、電子キャリアをドーピングするためとされているが[1]、実験的に Mg_i の存在を確かめた報告はない。そこで本研究では、Mg_i の存在を確かめるとともに、Mg_{2-x}Si (x = 0, 0.095, 0.182, 0.260, 0.333) の組成の試料を合成し、各組成の Mg_i 量を調査した。Mg_i 量の制御が可能であれば、p,n 型の作り分けが可能となり、熱膨張率や使用適正温度などの面でモジュール作製が容易となる。Mg_i の量は単結晶 X 線回折を用いて定量的に評価し、ハミルトンテスト[2]でその有意性を判定した。

【実験方法】 原料を所定のモル比で混合したのち、放電プラズマ焼結を用いて 1023K, 30MPa の条件で 10 分間保持し、Mg_{2-x}Si 多結晶を作製した。結晶構造解析には粉末および単結晶 X 線回折を用い、得られたデータを JANA2006[3]で精密化した。

【結果と考察】 単結晶構造解析の結果、(1/4 1/4 1/4) サイトの Mg が欠損し、格子間サイトに Mg_i が存在すると仮定した構造のモデルの場合に R factor が最も小さくなった。Mg_i の占有率パラメーターが増えたことで R factor が減少したのではないことを確認するために、R factor 低下の有意性をハミルトンテストによって評価した。多結晶から採取した単結晶の結晶性に依存するが、10% 以下の有意水準が得られたことから、Mg_i の存在を実験的に確認することに成功した。この構造モデルの各パラメーターを表 1 にまとめた。Mg_i の占有率はいずれの試料でも 0.5% 程度であり、Mg_i 量の制御は難しいと考えられる。

[1] A. Kato *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **21** (2009) 205801.[2] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, **18** (1965) 502.[3] V. Petricek *et al.*, *JANA2006 The crystallographic computing system*, Institute of Physics, Praha (2006).

表1. 単結晶構造解析の結果

x	0	0.095	0.182	0.260	0.333
格子定数 (Å)	6.3521 (7)	6.3516 (36)	6.3538 (7)	6.3512 (14)	6.3475 (8)
Mg 占有率 (%)	99.9 (5)	99.6 (8)	99.5 (5)	99.7 (6)	98.9 (6)
U _{iso} (Å ²)	0.01167 (24)	0.01064 (141)	0.01074 (19)	0.01426 (36)	0.01140 (36)
Si 占有率 (%)	99.9 (5)	99.9 (4)	99.9 (5)	99.9 (4)	99.9 (4)
U _{iso} (Å ²)	0.00852 (28)	0.00915 (163)	0.00790 (21)	0.01161 (40)	0.00891 (43)
Mg _i 占有率 (%)	0.54 (22)	0.92 (31)	0.39 (19)	0.44 (29)	0.47 (28)
U _{iso} (Å ²)	0.01167 (24)	0.01064 (141)	0.01074 (19)	0.01426 (36)	0.01140 (36)