

## Mg<sub>2</sub>Si の構造欠陥の合成圧力依存性についての考察

### Consideration on the Synthesis Pressure Effect of Lattice Defects of Mg<sub>2</sub>Si

産総研<sup>1</sup>, 岡山理科大<sup>2</sup>, 津山高専<sup>3</sup>    °今井庸二<sup>1</sup>, 森嘉久<sup>2</sup>, 中村重之<sup>3</sup>, 財部健一<sup>2</sup>

AIST<sup>1</sup>, Okayama Univ. Sci.<sup>2</sup>, Tsuyama National College Technol<sup>3</sup>

°Yoji Imai<sup>1</sup>, Yoshihisa Mori<sup>2</sup>, Shigeyuki Nakamura<sup>3</sup>, Ken-ichi Takarabe<sup>2</sup>

E-mail: imai-y@aist.go.jp

#### 1. はじめに

Mg<sub>2</sub>Si は環境にやさしい熱電半導体のひとつとして注目を集めているが、通常の合成法では *n* 型材料しか得られず、*p* 型材料の開発が急務となっている。最近、高压合成した Mg<sub>2</sub>Si のゼーベック係数、電気伝導度が SPS 焼結したものと比較して、ともに低下しており、Mg<sub>2</sub>Si の *n* 型電導の原因と推定されている欠陥の濃度が低下しているのではないかと推測された[1]。ここでは、Jund らによって評価されている Mg<sub>2</sub>Si の各種欠陥の安定性[2]が、加圧によってどう変化するかを、第一原理計算によって検討した。その結果を報告する。

#### 2. 計算方法

Jund らは、以下の 8 種類の欠陥の生成エネルギーを計算している。(1)格子間 Mg 原子 ( $I^{Mg}$ )、(2)格子間 Si 原子 ( $I^{Si}$ )、(3)Mg サイトの空孔 ( $V^{Si}$ )、(4)Si サイトの空孔 ( $V^{Mg}$ )、(5)Si サイトの Mg 原子 ( $Mg^{Si}$ )、(6)Mg サイトの Si 原子 ( $Si^{Mg}$ )、(7)MgSi 複空孔 ( $V^{MgSi}$ )、(8)Mg<sub>2</sub>Si 複空孔 ( $V^{Mg2Si}$ )。これに加えて(5)と(6)の共存系(antisite defect)の計9種を本研究の対象とした。

Mg<sub>2</sub>Si の基本格子を 2x2x2 した Mg<sub>16</sub>Si<sub>8</sub> に、これらの欠陥を導入したモデル構造を作成し、これらに対して、静水圧 0GPa、および 1GPa のもとで構造最適化を行い、その系のエンタルピーを、密度汎関数法 <交換相関相互作用項には Perdew-Wang の一般化密度勾配補正局所密度近似> (CASTEP) を用いて算出した。

#### 3. 結果

計算の結果、現時点では以下のことが推論された。その詳細については、当日発表する。

- 1) Mg-rich な生成条件では、格子間 Mg 原子が主要な欠陥であり、*n*型電導の原因となり得る。生成圧力の増加によって、この格子間原子は生成しやすくなり、*n*型電導は維持される。
- 2) Si-rich な生成条件では、電氣的に中性である MgSi 複空孔が主要な欠陥であり、これに続いて Mg サイトを置換した Si が *p* 型電導に寄与すると予測される。

Si-rich な生成条件でも、常圧合成で *p* 型電導を実現した例は知られていないが、 $Si^{Mg}$  の生成には、高いエネルギー障壁があるのかもしれない。 $Si^{Mg}$  のモル体積は小さく、この欠陥導入のための反応の活性化体積も負になると予測されるので、加圧条件では、完全結晶からの生成が速度論的に容易になると考えられ、そのためホールが生成し、格子間 Mg 原子がもたらす電子と拮抗して、intrinsic な状態に近づくのではないかと、現段階では推測している。

<文献>

- [1] 貝原勇司ほか、第55回高压討論会 (2014年11月) 1P20  
 [2]. P. Jund, 他 J. Phys. Condense. Matter 25(2013)035403