

Mg₂Si—Ni 電極界面に現れる相の結晶構造に関するエネルギー論的考察Energetic consideration of compounds formed at Mg₂Si—Ni electrode産総研¹, 首都大 SD², 岡山理科大³, 津山高専⁴○今井庸二¹, 菅原宏治², 森嘉久³, 中村重之⁴, 財部健一³AIST¹, Tokyo Metro. U.², Okayama Univ. Sci.³, Tsuyama National College Technol⁴○Yoji Imai¹, Hiroharu Sugawara², Yoshihisa Mori³, Shigeyuki Nakamura⁴, Ken-ichi Takarabe³

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

1. はじめに

Mg₂Si 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、熱電変換システムを構成するための電極としては、通常 Ni が用いられる。著者らは Mg₂Si—Ni 粉末を同時プラズマ焼結法によって Mg₂Si 熱電材料と Ni 電極との一体化構造を得るための研究を行ってきたが[1]、両層の境界に Mg と Si、Ni を含む層のあることが判明した。Mg₂Si—Ni 界面の断面電子線回折によって、この境界層は Fig. 1 に示す Mg—Ni—Si 三元系状態図[2]に現れる ω 相 (または ν 相)、η 相、および MgNi₂ 型相から成ることが判明した[3]が、各相の結晶構造は、そのプロトタイプが知られているのみで、各格子サイトの正確な位置や構成原子の格子サイトへの割り当ては知られていない。

本報告では、エネルギー最適化計算から、これ等の相の結晶構造 (格子サイトにおける原子配置) を推定し、それに基づき各相の物性を推測することを試みた。その結果を報告する。

2. 計算方法

Ag₇Te₄ 型であると推定された ω 相、Mn₂₃Th₆ 型と推定された η 相、及び MgNi₂ 型相の単位格子は、各々 8 種、5 種、5 種の結晶学的に非等価なサイトから成る。そのほか、Mg—Ni—Si 系には、Cu₂Mg 型の ν 相、Fe₂Tb 型の Mg₂Ni₃Si₁ などがある。各相の化学組成や各々のプロトタイプ化合物における構成原子の電気陰性度の考察から、Mg—Ni—Si 系での各相の考えられる原子配置としていくつかの試行モデルを想定し、その電子エネルギーを密度汎関数法 (CASTEP) を用いて計算した。試行モデル構造の中で最も負のエネルギーを持つ原子配置を推定した。

3. 結果

仮定した原子配置に基づく η 相の安定性および Mg(Ni_xSi_{1-x})₂ 組成の化合物における X の増加に伴う構造変化 (Cu₂Mg 型 < ν 相 : X ≒ 0.55 > → Fe₂Tb 型 Mg₂Ni₃Si₁ (X=0.75) → MgNi₂ 型 (X=1))、

は、エネルギー計算の結果から説明できた。一方、ω 相 (X ≒ 0.457 但し Mg(Ni_xSi_{1-x})₂ 組成よりも少し Mg-poor) の安定性については、本稿執筆の段階では必ずしも説明できていない。講演においては、これらの計算結果について報告する。

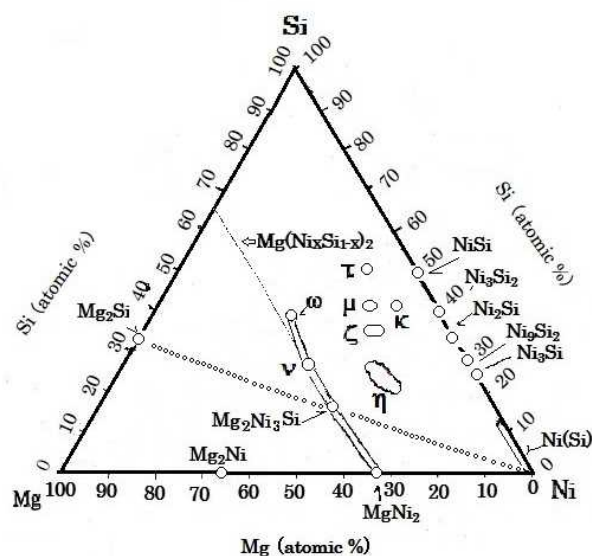


Fig1. Mg—Ni—Si 系 3 元状態図

<文献>

- [1] S. Nakamura, Y. Mori, K. Takarabe, *J. Elec. Material.*, 43 (2014) 2174-78.
- [2] Y. K. Song, R. A. Varin, *Metallurg. Mater. Trans.*, 32A (2001) 5-18.
- [3] H. Sugawara, S. Nakamura, Y. Mori, K. Takarabe, 34th *Annual International Conference on Thermoelectrics*, 5A2, (2015, Dresden)