

EXAFS 実験による Mg_2Si 単結晶の局所構造解析

Local structure analysis of Mg_2Si single crystal by EXAFS experiment

○谷本 拓¹, 北浦 守¹, 渡邊 真太², 伊奈 稔哲³, 今井 基晴⁴, 鶴殿 治彦⁵,
石崎 学¹, 山根 久典⁶, 大西 彰正¹

山形大理¹, 東工大², JASRI/SPRING-8³, 物材機構⁴, 茨城大工⁵, 東北大多元研⁶

E-mail: s201007d@st.yamagata-u.ac.jp

珪化マグネシウム(Mg_2Si)半導体は無毒で自然に豊富な元素で構成され高い効率を示す熱電発電物質の一つとして注目されている。これまで熱電特性を高めるために効果的な不純物が探索されてきた。例えば, Sb と Bi は n 型不純物として働き, Ag は p 型添加不純物として働くことが知られている[1, 2]。一方, これら不純物が占める格子サイトに関する研究は限られており, 特に Ag が占める格子サイトは今もなおはっきりしない。 Mg_2Si 結晶格子に添加した不純物が占める格子サイトには 4a, 4b, 8c 位置があり[3, 4], どの格子サイトを不純物原子が占めるのかを特定することは重要である。本研究では, X 線吸収に現れる EXAFS 振動を解析して Mg_2Si 単結晶中に添加された Sb, Bi, Ag の格子サイトを特定することに成功した[5]。

実験試料にはブリッジマン法によって育成した Mg_2Si 単結晶を用い, 不純物として Sb, Bi, Ag を添加した。粉末 XRD の結果から, 得られた単結晶が Mg_2Si 単相であることを確認した。XRF と EPMA の測定から不純物の添加量を決定した。ホール効果の測定からキャリア濃度とキャリアの極性を決定した。EXAFS 実験は SPRING-8 BL01B1 にて行い, Sb-K 吸収端, Bi-L₃ 吸収端, Ag-K 吸収端に現れる EXAFS 振動スペクトルを 10 K で測定した。汎用の解析プログラムパッケージ Demeter を使って EXAFS 振動から動径構造関数を決定し FEFF プログラムのシミュレーション結果と比較して不純物の格子サイトを同定した。その結果, Sb 原子と Bi 原子が 4a サイトを占めること, Ag 原子が 8c サイトを占めることが判明した。また, Ag 原子の局所構造を精密化したところ, 第二近接位置が大きく変位し, そのデバイワラー因子が大きくなることを見出した。第一原理計算の結果から, 大きな原子変位が Ag-Mg 間での結合性に起因することを明らかにした。大きなデバイワラー因子は Ag が 8c サイトと 4b サイトを占めるためと考えた。8c サイトを占める Ag は p 型伝導を生じさせる一方, 4b サイトを占める Ag は n 型伝導を生じさせる。Ag が 2 つのサイトを同時に占めることで p 型伝導性が失われることになる考えた。

本研究の一部は科学研究費補助金・学術変革領域研究 A「超秩序構造が創造する物性科学」のサポートを受けて行われた。

[1] J. Tani and H. Kido, *Intermetallic* **16**, 418 (2008).

[2] N. Hirayama *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **20**, 160 (2019).

[3] A. Kato *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 205801 (2009).

[4] P. Jund *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 035403 (2013).

[5] M. Kitaura *et al.*, *J. Appl. Phys.* **130**, 2445104 (2021).