 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2016AX0002 実験課題名(Title of experiment) 熱電半導体 Mg ₂ Si の結晶格子における長周期構造の検討 実験責任者名(Name of principal investigator) 井上 裕之 所属(Affiliation) 株式会社テックスイージー	装置責任者(Name of responsible person) 日下 勝弘 装置名(Name of Instrument : BL No.) MLF BL03 実施日(Date of Experiment) 2016年6月22日~24日

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>マグネシウム・シリサイド (Mg₂Si) の結晶構造は立方晶系 Fm3m の逆蛍石構造として知られており、不純物を添加しない場合強い n 型伝導を示すが、本来 p 型特性を持つ材料が n 型伝導を示す点に対し、体心位置に不純物原子や添加原子が取り込まれる、Mg の位置が空間変調されている、といった見解に基づいて添加元素の影響等を解釈する試みが報告されているが、定説を得るには至っていない。そこで、フラックス法によって作製した Mg₂Si 単結晶の欠陥に周期的な構造がないのかどうかを測定することを目的とした。</p>

2. 試料及び実験方法 Sample(s), chemical compositions and experimental procedure
<p>2.1 試料 (sample(s)) Mg₂Si はフラックス法による単結晶試料(2 mm*4 mm*1 mm程度の扁平単結晶)を作製し、あらかじめワイセンベルグ・カメラによる X 線回折写真を撮影し、X 線回折像においては主反射に随伴する衛星反射のような回折像を確認した。</p> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure) 回折サンプルは、ゴニオベース上に(1,1,1)面を水平な方向がビームの入射面となるようにガラスファイバーを介して固定し、X 線及び中性子線の回折に供した。X 線での回折及び分析は X 線出力1kW、露光時間 40h、カメラ半径 28.6mm の条件でワイセンベルグ法より実施した。中性子回折及び結晶面の逆空間変換は BL03:茨城県生命物質構造解析装置 (iBiX)の協力で実施した。中性子線の照射条件はビーム出力 150kW、測定時間 17h で実施した。</p>

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

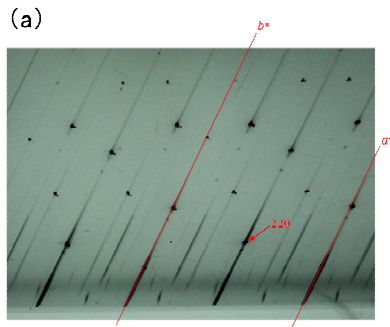


Fig.1

(a)Weissenberg法によるMg₂Siのフィルム写真と (b)逆格子座標

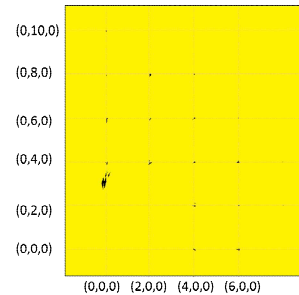
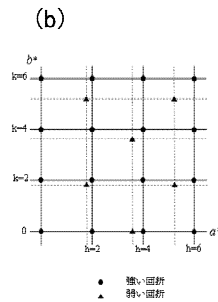
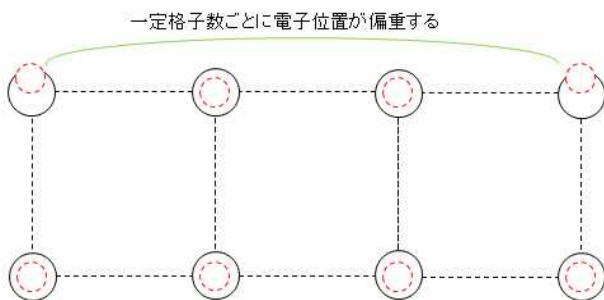


Fig.2

中性子回折によるMg₂Siの逆格子座標

Fig.1(a,b)は X 線による Mg₂Si の回折像及び逆格子座標を示し、Fig.2 は中性子回折による逆格子座標を示す。中性子回折の結果は、従来定説とされている逆蛍石構造に対する面心立方晶系の逆格子像を示し、X 線回折において観察されている“強い回折に随伴する弱い回折”に対応する回折は観察されなかった。この要因として現時点では、従来 Mg₂Si で示唆されていた空隙への Mg の侵入等による格子不整合以外の要因により、電子が空間偏重したと考えることで説明をすることが可能である。原子核の位置は中性子の回折像からも正しい位置にあることが予測され、電子回折像である X 線の反射像の衛星反射が規則的に出ていることを踏まえれば、結晶転移が規則的に存在する可能性や、一定の格子間隔において電子のみが偏重されたようなモデルを考察することができる (Fig.3)。ラウエ・カメラの衛星反射像から仮にこの偏重の間隔を計算すると 25 Å 程度となり、Mg₂Si の単位格子 (1辺 6.4 Å の逆蛍石構造) の約 4 個間隔に 1 つの周期的な電子偏重の可能性を見積もることができる。このような中性子及び X 線での回折像の不一致要因については、結晶格子の不整合等の複数の観点かや他の分析手法の導入等を踏まえ、現在検討中である。



4. 結論(Conclusions)

中性子線回折を行うことにより、電子が回折した X 線像と原子核が回折した中性子像が不一致であることが確認され、Mg₂Si で度々議論される、体心位置への Mg 元素の Intercalation 或いは Mg の欠損に一定の「規則性」がある可能性を見いだすことができた。