

分子動力学法による CoSb₃ 系化合物の振動解析

○細川 貴央、澤口 直哉、佐々木 眞、関根ちひろ
室工大院

【目的】 スクッテルダイト化合物 CoSb₃ は 12 個の Sb 原子が 20 面体のカゴ状構造を形成し、そのカゴ内部の空隙 (R サイト) に希土類金属原子が充填可能である。R サイトに充填された原子のラットリング効果により、格子熱伝導度が著しく低減し、高い熱電特性をもつことが期待されている。最近の報告¹⁾によると、非充填の CoSb₃ に高圧をかけることによって、Sb 原子の一部が R サイトの 16 % に充填されることが示唆された。本研究では分子動力学法を用い、R サイトへの Sb の充填が格子振動に与える影響と、未だ不明なことが多いラットリング現象の解析を目的とし、CoSb₃ について振動解析を行った。

【実験方法】 MD シミュレーションはソフトウェア MXDORTO²⁾を用いて実行した。アンサンブルを NPT(圧力:0.1 MPa、温度:300 K)とし、三次元周期境界条件を適用した。原子間相互作用は次式

$$U_{ij}(r_{ij}) = D_{ij} \left\{ \exp[-2\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] - 2 \exp[-\beta_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^*)] \right\}$$

より求めた。ここで、 D_{ij} 、 β_{ij} 、 r_{ij}^* はポテンシャルパラメータであり、これらは格子定数および密度の実測値³⁾を再現するよう検討した。シミュレーション結果より各原子の速度自己相関関数および、パワースペクトルを求め、300 K、0.1 MPa の条件で CoSb₃ および Sb の一部が R サイトに充填された Sb_{0.04}CoSb_{2.96} について比較検討を行った。

【結果と考察】 CoSb₃ および Sb_{0.04}CoSb_{2.96} の元素毎に算出したパワースペクトルを Fig.1(a)と (b)に示す。Sb の一部が R サイトに充填した影響により、Co、Sb、Sb(R サイト)のスペクトルが 800 cm⁻¹ 以下の低波数側へシフトした。また、カゴを形成している Sb と R サイトに充填された Sb のスペクトルの 630~790 cm⁻¹ に違いがみられた。これは R サイトにある Sb が独自の振動をしていることを示唆している。よって、R サイトへの Sb の充填あるいは、カゴを形成する Sb の欠損が熱伝導に影響すると予想される。

【参考文献】

- 1) A.C.Kraemer *et al.*, *Physical Review B*, 75 (2007) 024105.
- 2) K. Kawamura, MXDORTO, *Japan Chemistry Program Exchange*, #29.
- 3) T. Schmidt *et al.*, *Crystallographica C*, 43 (1987) 1678-1679.

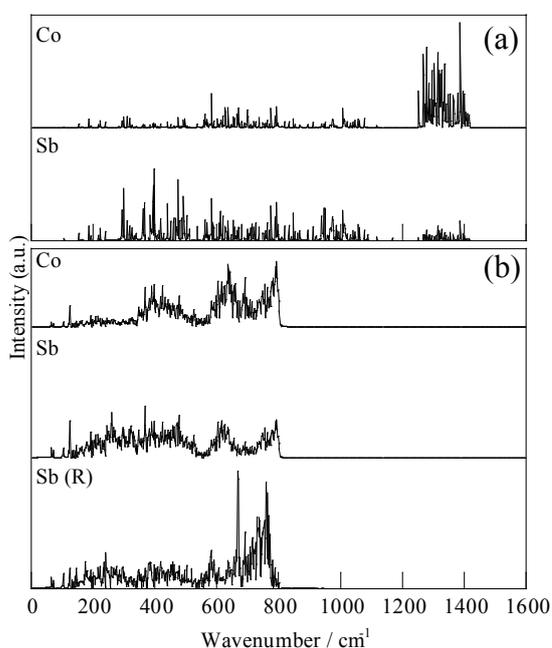


Fig.1. Power spectra of CoSb₃ (a) and Sb_{0.04}CoSb_{2.96} (b).