

スクッテルダイト化合物 $Ce_xCo_4As_{12}$ の格子振動シミュレーション

ふくし あきひろ

○福士 明宏、澤口 直哉、関根 ちひろ、佐々木 眞

室蘭工業大学大学院 工学研究科 (〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27 番 1 号)

【緒言】 充填型スクッテルダイト化合物は、充填された希土類原子による局所的な振動がフォノンを散乱するため、非充填型スクッテルダイト化合物よりも熱伝導率を低減させると考えられている¹⁾。当研究室では分子動力学(Molecular Dynamics, MD)法を用いて、Ce が全てのサイトに完全充填された $CeFe_4Sb_{12}$ において、希土類原子の特大振幅(ラットリング)振動を確認した²⁾。一方、 $CoAs_3$ は $CeFe_4Sb_{12}$ に比べて充填サイトが狭いため、一般に希土類元素の充填は困難であると考えられている。しかし、ごく微量ならば希土類元素を充填できる可能性があるともいわれている。本研究では MD 法を用いて $CoAs_3$ への Ce の充填を検討し、 $Ce_xCo_4As_{12}$ の格子振動シミュレーションを行った。振動解析結果から Ce のラットリング振動の可視化を試みた。

【実験方法】 対象とした組成は $Ce_xCo_4As_{12}$ ($x = 1.0, 0.1 \sim 0.3$) である。本研究では原子間相互作用関数にモース関数を用いた。粒子数(N)は $CoAs_3$ 、 $CeCo_4As_{12}$ それぞれ 6912、7344、圧力(P)は 0.1 MPa、温度(T)は 300 K~800 K で一定の NPT アンサンブルで行い、計算ソフトウェアには MXDORTO³⁾を用いた。MD シミュレーションから速度自己相関関数を得、これをフーリエ変換してパワースペクトルを算出し評価した。また、原子の挙動と Ce の動径分布の調査を行った。

【結果と考察】 $CoAs_3$ および $CeCo_4As_{12}$ の結晶構造を再現する原子間相互作用を試行錯誤的に得ることができた。 $Ce_xCo_4As_{12}$ ($x = 1.0$) の 300 K における各元素のパワースペクトルを Fig. 1 に示す。Co と As のパワースペクトルはどちらも $50 \text{ cm}^{-1} \sim 550 \text{ cm}^{-1}$ までの広い波数域に分散している。Ce 由来のパワースペクトルは 27 cm^{-1} 付近に単独のピークを示し、同波数域に Co、As 由来のスペクトルはほとんど存在していなかった。さらに、Ce の充填率によるスペクトルの違いがみられなかったことから、結晶中で Ce が独立振動している可能性が示唆された。 $Ce_xCo_4As_{12}$ ($x = 1.0$) の各原子の熱振動の軌跡は、Ce と Co、As はそれぞれ熱振動による

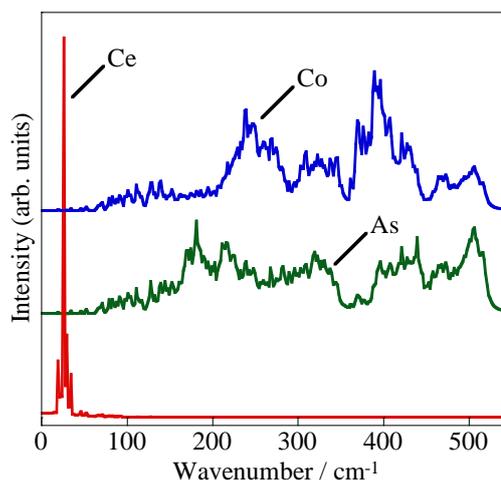


Fig. 1. Power spectra of each element in $Ce_xCo_4As_{12}$ ($x = 1.0$) at 300 K.

ゆらぎの程度は同じであった。しかし、Ce の平均二乗変位は明らかに Co、As とは異なる特異性があったことから、MD シミュレーションにおいて $Ce_xCo_4As_{12}$ ($x = 1.0$) 中の Ce がラットリング振動をしている可能性を示唆している。Ce の平均二乗変位は高温でかつ充填率が下がるほど増加し、800 K における $Ce_xCo_4As_{12}$ ($x = 0.1$) は Ce の軌跡が最も広がっており、明らかに周りの元素とは異なっていた。また、Ce の振動挙動は on-center と考えられ、Co、As とは異なり周期性を示した。以上の結果より、 $Ce_xCo_4As_{12}$ 中のラットリング振動が示唆された。

【参考文献】

- 1) B.C. Sales, *et al.*, Phys. Rev. B, **56**, (1997), 15081.
- 2) 伊端 他, 日本コンピュータ化学会講演予稿集, p59, (2011).
- 3) K. Kawamura, MXDORTO, JAPAN Chemistry Program Exchange, #29, (1996).