

○中村 法仁、澤口 直哉、佐々木 眞

室蘭工業大学大学院 工学研究科 機械創造工学系専攻(〒050-0071 北海道室蘭市水元町 27 番 1 号)

【目的】カゴ状構造をもつ充填型スクッテルダイト化合物は、充填された希土類元素が格子から独立的に振動し、それによって熱伝導率が低下すると考えられており、熱電変換材料の候補として注目されている<sup>1)</sup>。また、Yb系スクッテルダイト化合物で、熱電変換の性能の目安である無次元性能指数が高いものが報告されている<sup>2)</sup>。中でも、YbFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>は充填型スクッテルダイト化合物におけるレアアース欠陥と強磁性の関係の証明に用いられる<sup>3)</sup>など現在注目されている組成であるが、原子の運動の解析は未だ不十分である。そこで本研究では充填型スクッテルダイト化合物の組成の一つであるYbFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub>について分子動力学(MD)シミュレーションを行い、振動解析を試みた。

【実験方法】計算ソフトウェアにMXDORTO<sup>4)</sup>を用いた。二体間相互作用は以下のMorse関数で与えた。NPTアンサンブルを適用し、三次元周期境界条件を使用した。粒子数(N) 7344、圧力(P) 0.1 MPa、温度(T) 300 ~ 900 K、ステップ数 50000、刻み時間 0.5 fs の計算を行った。以下の式中の原子間パラメータは試行錯誤的に決定した。MD計算により、室温から高温域における格子定数、結晶構造を検討し、充填元素の充填率を変更して、振動解析を行った。

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

【結果と考察】300 Kにおける格子定数の計算値を文献値<sup>5)</sup>と1%未満の差で一致させることができ、900 Kまで相転移を示さず結晶構造を維持できた。Fig. 1 でラマン散乱スペクトル<sup>6)</sup>(a)と、MDシミュレーションで得られたパワースペクトル(b)を比較した。パワースペクトルはラマン散乱スペクトルのピークの形状と波数域を良好に再現した。(b)において、170 cm<sup>-1</sup>を中心とするピークは、Yb由来の極大ピークに因るものであり、(b)のSb, Fe由来のピークが 0 ~ 550 cm<sup>-1</sup> に広く分布していることと比較すると、Ybがカゴ状格子から独立して振動していることが示唆された。一方、120 cm<sup>-1</sup>のピークはYbの他にSbとも相関があると考えられるため、Yb格子から独立した振動に加えて、異なる振動モードも同時に存在していることが示唆された。以上よりラマン散乱スペクトルで現れたピークは、充填元素のカゴ状格子からの独立的な振動と、他原子との相互作用による振動に因るものであることが示唆された。

充填元素であるYbの充填率を変更してシミュレーションを行った結果、ピークの現れた形状や波数域にわずかな違いが現れた。しかし、いずれも原子数が減ったことによるピーク強度への影響であり、充填元素の充填率はその独立的な振動に何かしらの影響を与えたかどうかは、パワースペクトルからは確認できなかった。よって、充填元素の充填率は、その独立的な振動には寄与していないことが示唆された。

#### 【参考文献】

- 1) 木方 邦宏, 他, 室工大紀要, **54**, (2004), 109-117.
- 2) 古河機械, 「熱エネルギーを電気に変換する高性能熱電変換材料を開発」  
[http://www.furukawakk.co.jp/info/2008/080820\\_release.html](http://www.furukawakk.co.jp/info/2008/080820_release.html)
- 3) H. Yamaoka, et al., *Phys. Rev. Lett.*, **107**, (2011), 177203.
- 4) K. Kawamura, MXDORTO, *JAPAN Chemistry Program Exchange*, #29.
- 5) W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, et al., *Physical Review B*, **72**, (2005), 020402(R).
- 6) N. Ogita, et al., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **310**, (2007), 948-950.

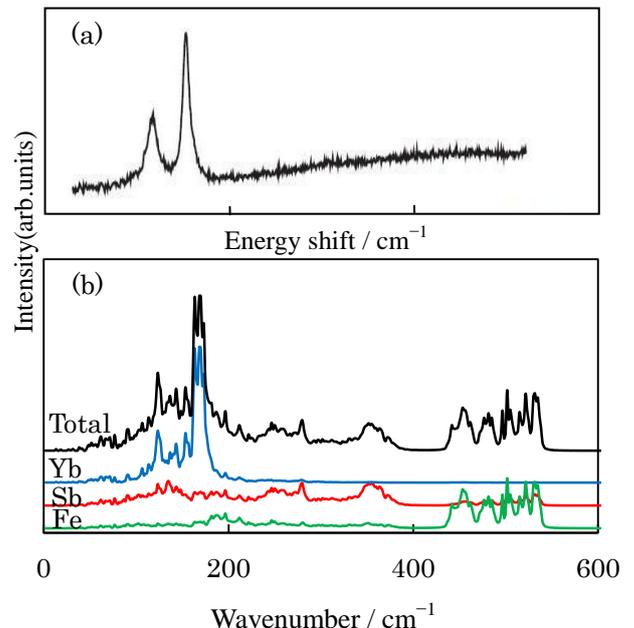


Fig.1. Measured Raman scattering spectrum<sup>6)</sup>(a) and power spectra of YbFe<sub>4</sub>Sb<sub>12</sub> at 300 K (b).