

YbFe₄Sb₁₂ の格子振動・熱伝導解析

○澤口直哉¹、中村法仁¹、佐々木真¹

¹室蘭工業大学大学院工学研究科(〒050-8585 室蘭市水元町 27-1)

【緒言】YbFe₄Sb₁₂ は Sb-Sb 結合で構成される“かご状”構造を有し、その中に1つずつ内包されている Yb 原子が、この結晶の“かご状”構造部分の格子振動と連動しない、ラットリング振動をする可能性が示唆されている。Yb 原子のラットリング振動が実際に生じるならば、結晶のフォノン伝導を散乱すると考えられるため、この結晶は熱伝導への格子熱伝導の寄与が低くなる可能性をもつ。YbFe₄Sb₁₂ が優れた電気伝導度をもつならば、フォノンガラス-エレクトロニック結晶(PGEC)物質の具体例として、優れた熱電特性を発揮すると期待される¹⁾。我々は、これまで分子動力学(MD)法を用いて YbFe₄Sb₁₂ の振動解析を行ない、考察を進めてきた²⁾。本報告では、熱伝導に関する検討結果を量子化学計算による解析と併せて報告する。

【計算方法】MD シミュレーションにはコードの一部を変更した MXDORTO を用いた。粒子数が約 7344 の結晶モデルに、圧力を 0.1MPa、温度を 300~900 K の範囲で設定した NPT アンサンブルを適用して計算した。用いた原子間相互作用は前回の報告と同じ、Morse 型の 2 体間相互作用である。MD 計算結果から原子の速度自己相関関数のパワースペクトル(PS)を導出した。また、熱流自己相関関数から熱伝導度を求め、評価を試みた。CASTEP を用い YbFe₄Sb₁₂ の電子状態解析を行なった。GGA PW91 を汎関数に用い、カットオフ値は 820.0 eV とし、27 k-point を用いる計算を行なった。得られた結果からフォノン状態密度を算出した。

【結果と考察】前回の報告では、MD 計算から求めた YbFe₄Sb₁₂ の PS が、ラマン測定結果³⁾と同様に 100 から 180 cm⁻¹ 付近にピークを示し、これが Yb 原子のラットリング振動に関連づけられるかどうかを議論した。

Fig.1 に示す、新たに CASTEP で求めたフォノン状態密度(DOS)では、100 cm⁻¹ 近傍と 140 cm⁻¹ 近傍に Raman 活性と関連付いたピークが得られており、これは PS の結果および Raman 測定の双方と対応していることが示唆された。さらに CASTEP から得られる元素毎のフォノン状態密度(部分状態密度, PDOS)は、Fig.2 に示したように 100 cm⁻¹ と 150 cm⁻¹ 近傍のピークはどちらも Yb と関与していること、さらに Sb も寄与していることを示唆した。Sb のフォノン PDOS は広い波数域に分布しており、Sb-Sb 結合で構築されるかご状構造に由来する熱振動が多様なモードをもつことを反映していると考えられる。MD 計算から得た Sb の PS も同様に広い波数域に分布しており、量子化学計算と整合的な結果が得られた。一方、Yb のフォノン PDOS と PS はどちらも Sb に比べると狭い波数域に分布していることが共通しており、結晶中で Yb に隣接している Sb との連動の痕跡は見当たらない。Yb-Sb 間の原子間相互作用を設けて MD 計算を実施しているにも拘わらず得られた結果であるため、この結果は Yb 原子と、Sb と Fe で構成される格子部分との間にフォノン伝搬のギャップが存在することが示唆している。この他に、Yb のフォノン PDOS には 64 cm⁻¹ 付近に小さなピークが存在した。一方、Yb のサイト占有率を下げた結晶モデル

Yb_xFe₄Sb₁₂ (0.7 ≤ x ≤ 1) に対し、温度を 900 K に設定した MD 計算を実行して得られた熱伝導度は、x の減少と共に低下することが明らかとなった。

ラットリング振動は 100 cm⁻¹ 以下の波数に現われるとする報告があり、Yb の PDOS に見られた 64 cm⁻¹ 付近のピークこそ、Yb 原子のラットリング運動と関連している可能性がある。しかし、そのピーク強度は大変低い。一方、MD 計算から導出した YbFe₄Sb₁₂ の熱伝導度が Yb の充填率の低下に伴って低下したことは、Yb 原子も結晶の格子熱振動に寄与していることを示唆している。これらを考え合わせると、Yb_xFe₄Sb₁₂ (0.7 ≤ x ≤ 1) の Yb はいわゆるラットリング振動はしていないと考えられる。これについては、今後より詳細な検討を進める必要があると考えている。

参考文献

- 1) V. Keppens et al., Nature, **395** (1998) 876-878.
- 2) 中村, 他, “分子動力学法および量子化学計算による YbFe₄Sb₁₂ の振動解析”, 日本コンピュータ化学会 2014 春季年会 2P16.
- 3) N. Ogita et al., J. Magn. Magn. Mater., **310** (2007) 948-950.

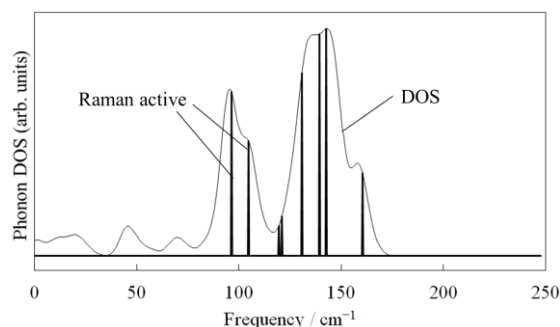


Fig. 1 Density of phonon state of YbFe₄Sb₁₂.

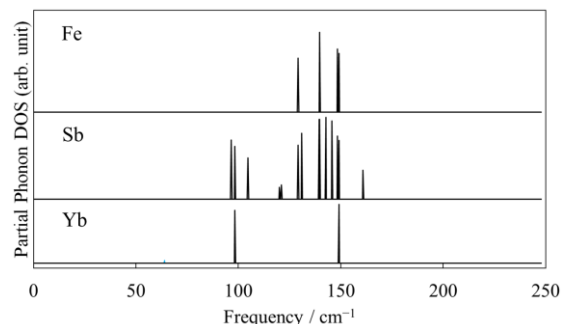


Fig. 2 Partial density of phonon state of YbFe₄Sb₁₂.