

XAFS ユーザーズグループ

XAFS による充填スクッテルダイト化合物のラットリング機構の研究

新田清文 (PF)、宮永崇史 (弘前大理工)、山口由佳子 (弘前大理工)、大森悠祐 (弘前大理工)、竹ヶ原克彦 (弘前大理工)、菅原 仁 (神戸大理)、佐藤英行 (首都大)

充填スクッテルダイト構造 RT_4X_{12} (R: 希土類, T: Fe, Ru, Os, X: P, As, Sb) は構成元素の組み合わせによって様々な化合物を構成することが可能である。この構造の特徴として二十面体の籠を形成する 12 個の X 原子が R イオンを取り囲んでおり、その籠は、内包されている R イオンと比較して大きいため、この空間で R イオンはラットリングと呼ばれる非調和な振動を起こすことが知られている。この振動は格子熱伝導を妨げる原因となっていると考えられており、充填スクッテルダイト化合物は熱電材料として注目されている。このラットリングに関する研究は近年盛んに行われており、これまでにラマン散乱[1]、XAFS[2]、超音波[3]などの手法によりラットリングの挙動が観測されている。しかし、それらの結果に対する統一的な見解はまだ得られていない。

本研究では、文献 2 の研究に引き続き、Sb 系の充填スクッテルダイト化合物 RFe_4Sb_{12} (R=Ce, Pr, Nd, Sm), RRu_4Sb_{12} (R=La, Ce, Pr, Nd) および As 系化合物 RFe_4As_{12} (R=La, Nd), RRu_4As_{12} (R=La, Ce, Nd) におけるラットリング機構に対し XAFS による系統的な調査を行った。XAFS からは吸収原子 R の周囲の局所構造に関する情報が得られる。希土類元素 R とその第一近接である Sb や As との原子間距離の分布に相当するデバイ-ワラー因子には原子の熱振動と幾何学的原子位置の乱れが寄与し、Sb (As) の籠中にある希土類元素 R がラットリングを起こしていれば、その挙動はデバイ-ワラー因子に反映されるものと思われる。XAFS のデバイ-ワラー因子を解析することによりラットリングの本質を明らかにすることが目的である。

これまでに XAFS により ROs_4Sb_{12} (R=La, Ce, Pr, Nd, Sm) においてラットリングと因果関係があると思われる R-Sb の原子位置に対する幾何学的乱れの cage space に依存した振る舞いが報告されており [2]、籠の空間(cage space)の増加に伴い幾何学的乱れが増加する結果となっている。 RFe_4Sb_{12} (R=Ce, Pr, Nd, Sm), RRu_4Sb_{12} (R=La, Pr, Nd) についても解析を行った結果、Sb の籠の大きさが小さい RFe_4Sb_{12} 系では cage space の増加に対する幾何学的乱れの増加は他の系に比べて小さく、ラットリングと因果関係のある幾何学的乱れの発生には cage space の他に籠の空間的な大きさも関わっていることを示唆する結果が得られた。さらに As 系の化合物の解析を進めている。

参考文献

- [1] N. Ogita, et al., *Physica B.*, **383**, (2006) 128-129.
- [2] K. Nitta, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, (2008) 063601.
- [3] T. Goto, et al., *Phys. Rev. B.*, **69**, (2004) 180511.