

スクッテルダイト化合物(バンド構造から)

播磨尚朝

(大阪大学産業科学研究所)

Skutterudite Compounds (from the bandstructures)

H. Harima

(ISIR, Osaka University)

背景

充填スクッテルダイト化合物 (RT_4X_{12} ; R は希土類など、T は Fe, Ru, Os などの遷移金属、X は P, As, Sb などのプニクトゲン: 結晶構造を Fig. 1 に示す) は、1996 年以来、新しい熱電材料物質として注目されている。もともと、非充填型スクッテルダイトである $CoSb_3$ などの電気的特性は熱電材料として優れているが、熱伝導率が大いという欠点があった。ところが、比較的大きな空間であるプニクトゲン 20 面体の中に希土類を”充填”すると、熱伝導率が一桁ほど減少し、800K での性能指数 ZT が 1 程度になることが報告された。¹⁾ これは、20 面体に囲まれた希土類の乱雑な運動(”ガラガラ運動(rattling)” : Fig. 2 に示す)が、フォノンを散乱し、熱伝導率の格子からの寄与を大幅に減少させるためであると考えられている。実際、低周波のフォノンが実験的にも観測されている。²⁾ しかも、充填スクッテルダイト化合物は、R や T や X の位置に様々な元素を入れる事が出来て、その電気的な性質を制御しやすいという特徴もある。

これとは別に最近、希土類充填スクッテルダイトがこれまでにない多様で新しい物性を示す事が明らかになってきた。このため、強相関電子系としての基礎研究も盛んになってきている。³⁾

基本的な電子構造

Figure 1 の結晶構造から分かる通り、遷移金属は頂点共有の八面体を作るプニクトゲンに囲まれており、遷移金属の d 電子の 5 つの軌道のうちプニクトゲンの方に広がっている 2 つの軌道(いわゆる e_g 軌道)は、プニクトゲンの p 電子とよく混成する。プニクトゲンの p 電子も共有性の強い幅の広いバンドを形成している。遷移金属の価電子は d 電子(40 個の状態)のみ、プニクトゲンの価電子を p 電子(72 個の状態)のみとすると、計 112 個の状態があり、その内の 72 個の電子が結合状態を作る。

スクッテルダイト化合物はもともと、希土類などを含まない非充填型の化合物が天然鉱物として知られている。非充填型の場合は、T として Co, Rh, Ir が入る事が多い。この場合は、遷移金属から 36 個の電子、プニクトゲンから 36 個の電子が供給されるので、結合状態がすべて埋まり半金属または半導体となる。充填型は T として Fe, Ru, Os と d 電子が一個少ない元素が入る事が多いが、この場合は希土類から電子が供給される。すなわち、希土類が 4 価の場合は半導体か半金属になる。希土類が 3 価の場合は正孔が一つある補填されない金属となる。

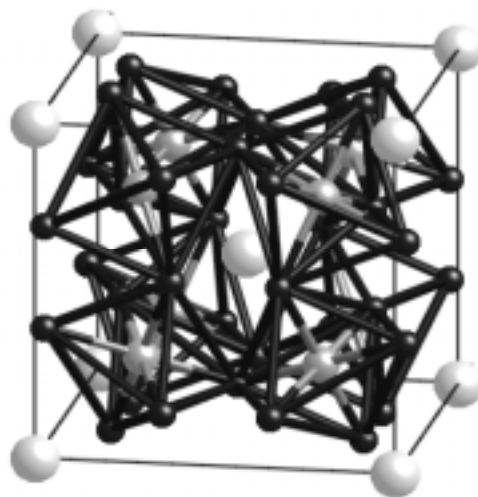


Fig. 1 Crystal structure of filled skutterudite compounds. Large, medium and small spheres show rare-earth ions, transition metals and pnictogens, respectively.

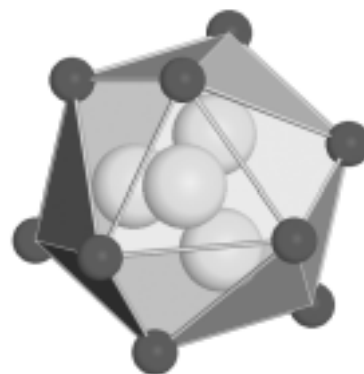


Fig. 2. Rattling rare earth ion surrounded by the pnictogen icosahedron.

充填スクッテルダイトの伝導電子

3 価の希土類充填スクッテルダイト化合物の特徴は、その伝導帯にある。その典型例が $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の伝導帯である。Pr は 3 価で 4f 電子を 2 個持つが、その電子が 1 重項となる場合を LDA+U 法で計算して得られたバンド構造を Fig. 3 に示す。4f 電子は占有と非占有に分かれ、フェルミ準位近傍の電子構造にはほとんど影響を及ぼしていない。フェルミ準位を横切るバンド（伝導帯）は一つであり、このバンドに半分電子が詰まっている。この伝導帯は、フェルミ準位近傍で平坦な分散構造を示し、状態密度に大きなピーク構造が現れる。この伝導帯はプニクトゲンの p 軌道から構成される xyz という対称性を持つ分子軌道であり、f 電子とはよく混成する。⁴⁾また、この伝導帯のフェルミ面は Fig. 4 の様にほぼ立方体の形が、体心立方構造のブリリユアンゾーンの体積の丁度半分を占めており、 $q=(1,0,0)$ で完全にネストする性質を持っている。他の 3 価の充填スクッテルダイト化合物では、他のフェルミ面も存在するが、この伝導帯は必ず存在する。実際、La 系充填スクッテルダイトの電子比熱係数は実験でも大きな値 ($20\sim 100 \text{ mJ/mol K}^2$) を示しており、状態密度のピーク構造がこの実験結果をよく説明する。また、このピーク構造がゼーベック係数を大きくしていると考えられる。

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は約 60K で金属・非金属転移をする。⁵⁾この転移は、Fig. 4 のフェルミ面の不安定性に起因する。すなわち 20 面体を構成するカゴがわずかに歪めば、Fig. 4 のフェルミ面がすべて消滅し、半導体的なバンド構造が得られる事が計算により示された。⁶⁾この時、体心立方構造は基本構造を 2 つ持つ単純立方構造になるが、この超格子構造は実験的にも確認されている。⁷⁾

希土類充填スクッテルダイト化合物の多様な物性を理解するためには、この特徴的な伝導帯の存在を忘れてはならない。強相関電子系としては、さらに、この伝導帯を構成する分子軌道が f 電子と大きな混成効果を持っている事が重要であると考えられるが、それについての研究はまだ始まったばかりである。

参考文献

- 1) B.C. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, *Science* **272** 1325 (1996).
- 2) R.P. Hermann *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90** 135505 (2003).
- 3) 例えば、研究会報告「スクッテルダイト化合物研究の現状と展望」, *物性研究*, **79-6** 926 (2003).
- 4) H. Harima and K. Takegahara, *J. Phys.: Condens. Matter* 印刷中.
- 5) C. Sekine, T. Uchiumi, I. Shirotnani and T. Yagi, *Phys. Rev. Lett.* **79** 3218 (1997).
- 6) H. Harima, K. Takegahara, K. Ueda and S.H. Curnoe, *Acta Physica Polonica* **B 34** 1189 (2003).
- 7) C.H. Lee *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** L45 (2001).

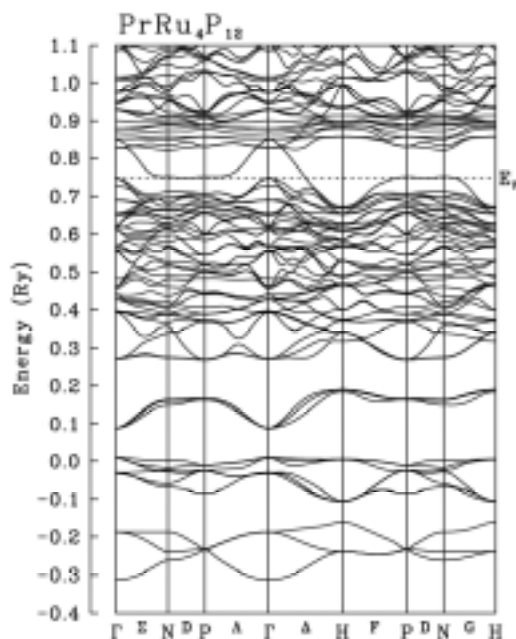


Fig. 3 The bandstructure for $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ based on an LDA+U method. The Fermi level is denoted by E_F .

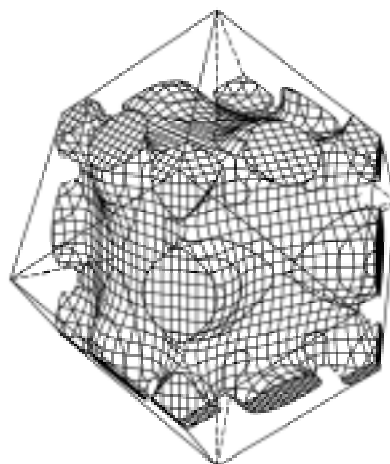


Fig.4 The Fermi surface of $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$.