

充填スクッテルダイト型化合物の電子状態の理論的研究

課題番号 15540325

平成15年度～平成17年度科学研究費補助金
(基盤研究(C))

研究成果報告書

平成18年3月

研究代表者 竹ヶ原克彦
弘前大学工学部教授

はしがき

本冊子は、平成15年度より3年間にわたり交付された科学研究費補助金（基盤研究（C））による、課題「充填スクッテルダイト型化合物の電子状態の理論的研究」（課題番号 15540325）により行われた研究の成果を報告するものである。

3年前（平成15年3月）同じく科学研究費補助金の研究成果報告書に、充填スクッテルダイト RT_4X_{12} ($R =$ 希土類, Th, U ; $T =$ Fe, Ru, Os ; $X =$ P, As, Sb) の特徴を次のようにまとめている。

1. R と T と X の組み合わせにより金属－絶縁体転移、重い電子系、超伝導、磁気相転移、近藤絶縁体など多様な物性を示す。
2. 従来、強相関係は主に $4f$ 電子が1個の Ce 系や $4f$ 正孔1個の Yb 系に限られてきたが、この系では $4f$ 電子2個の Pr 系に於て、 $4f$ 電子の強い遍歴化による異常物性が報告されている。また、Nd, Sm, Eu, Gd, Tb 系に於ても特異な物性が観測されている。
3. 結晶構造は BCC（空間群 #204, $Im\bar{3}, T_h^5$ ）である。希土類イオン位置の点群は立方対称 T_h であるが、立方対称を持ちながら4回軸と覆転が存在しないという特異な構造である。更に、希土類イオンは12個の X 原子よりなる20面体の中心に位置しており、このような結晶構造が異常物性の起因の1つと考えられる。

その後、 R としてアルカリ金属元素やアルカリ土類元素なども報告された。更に、秩序相における主な秩序変数として、四極子や16極子等の高次変数が有力候補として上げられている。しかし、基本的特徴に関しては現在でも同じと考えている。

バンド計算をする者にとって、上記特徴の1に関して、構成元素を変えた時、物性を支配している本質的なパラメーターを見つけることである。2元系スクッテルダイト $T'X_3$ ($T' =$ Co, Rh, Ir ; $X =$ P, As, Sb) では、 X 位置を示す内部パラメーターが重要なキーポイントを担っていることが、本研究によって明らかになってきた。しかし、3元系である充填スクッテルダイトでは、個々の元素の組み合わせによる物性の発現機構はかなり良く分かってきたが、系統性に関しては依然曖昧模糊としている。今後ともこの問題意識で研究を続けて行きたい。

本研究を行うにあたり研究分担者の寄与は大であります。また論文の共著者をはじめそれ以外にも多くの方に議論していただいたり、助言をいただいたりしました。深く感謝しております。また今後のこの研究の発展に、よりいっそうの御協力をお願い致します。

平成18年3月 研究代表者 竹ヶ原 克彦
(弘前大学理工学部教授)

平成15年度～平成17年度科学研究費補助金（基盤研究（C））
研究成果報告書

1. 研究課題 充填スクッテルダイト型化合物の電子状態の理論的研究

2. 課題番号 15540325

3. 研究組織

研究代表者 竹ヶ原 克彦 （弘前大学理工学部教授）

研究分担者 播磨 尚朝 （神戸大学理学部教授）

4. 交付決定額 (金額単位：千円)

	直接経費	間接経費	合計
平成15年度	2,500	0	2,500
平成16年度	700	0	700
平成17年度	500	0	500
総計	3,700	0	3,700

5. 研究発表

(1) 学会誌等

<スキッターライト関係論文 (巻末に掲載) >

1. Origin of the Metal-Insulator Transition in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$.
H. Harima, K. Takegahara, K. Ueda and S. H. Curnoe;
Acta Physica Polonica B 34, 1189-1192 (2003).
2. X -dependence of Electronic Bandstructures for $\text{LaFe}_4\text{X}_{12}$ ($X = \text{P, As, Sb}$).
H. Harima and K. Takegahara;
Physica B 328, 26-28 (2003).
3. Systematic Study of Electronic Band Structures for Binary Skutterudite Compounds.
K. Takegahara and H. Harima;
Physica B 328, 74-76 (2003).
4. FLAPW Electronic Band Structure of the Filled Skutterudite $\text{ThFe}_4\text{P}_{12}$.
K. Takegahara and H. Harima;
Physica B 329-333, 464-466 (2003).
5. Quadrupolar Ordering in Half-integral Spin Systems.
S. H. Curnoe, K. Ueda, H. Harima and K. Takegahara;
Physica B 329-333, 474-475 (2003).
6. Fermi Surface of the Filled Skutterudite $\text{LaOs}_4\text{Sb}_{12}$.
H. Harima and K. Takegahara;
Physica C 388-389, 555-556 (2003).
7. Conduction Bands in the Filled Skutterudites.
H. Harima and K. Takegahara;
J. Phys.: Condens. Matter 15, S2081-S2086 (2003).
8. Theory of the Metal-insulator Transition in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ and $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$.
S. H. Curnoe, H. Harima, K. Takegahara and K. Ueda;
Phys. Rev. B 70, 245112(6) (2004).
9. Fermi Surfaces of $\text{PrOs}_4\text{Sb}_{12}$ Based on the LDA + U Method.
H. Harima and K. Takegahara;
Physica B 359-361, 920-922 (2005).

10. Fermi Surface of $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$: A Clue to the Origin of the Metal-insulator Transition in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$.
S. R. Saha, H. Sugawara, Y. Aoki, H. Sato, Y. Inada, H. Shishido, R. Settai, Y. Onuki, and H. Harima;
Phys. Rev. B 71, 132502(4) (2005).
11. EFG at Sb Site of Filled Skutterudites.
H. Harima;
Physica B in press, as Proc. of SCES 2005.
12. Infrared Study on Electronic Structure of $\text{SrT}_4\text{Sb}_{12}$ (T=Fe, Ru).
S. Kimura, H. J. Im, Y. Sakurai, T. Mizuno, K. Takegahara, H. Harima, K. Hayashi, E. Matsuoka and T. Takabatake;
Physica B in press, as Proc. of the 3rd Hiroshima Workshop – Novel Functional Materials with Multinary Freedoms –, 2005.

<関連論文>

1. Magnetic X-ray Absorption Fine Structure for Ni-Mn Alloys.
T. Miyanaga, T. Okazaki, R. Maruko, K. Takegahara, S. Nagamatsu, T. Fujikawa, H. Kon and Y. Sakisaka;
J. Synchrotron Rad. 10, 113-119 (2003).
2. Band Structure Calculation and Fermi Surfaces for LaRh_3B_2 .
H. Harima and K. Takegahara;
J. Magn. Magn. Mater. 272-276, 475-476 (2004).

(2) 口頭発表

<国際会議>

1. Electronic Band Structures for Alkaline-Earth-Filled Skutterudites.
K. Takegahara and H. Harima;
Joint Workshop on NQP-skutterudites and NPM in multi-approach. (Nov. 21-24, 2005, Tokyo)

<国内学会, 研究会等発表>

1. LuMCu_4 中の ^{63}Cu NQR の理論的解析.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝, 別役潔;
日本物理学会 2003 年秋季大会 (岡山大学, 2003 年 9 月 20 日~23 日)

2. 点電荷模型による充填スクッテルダイト型化合物の結晶場.
竹ヶ原克彦, 橋本健二, 播磨尚朝;
充填スクッテルダイト構造に創出する新しい量子多電子状態の展開, 第1回研究会 (東京都立大学, 2003年11月27日~29日)
3. 充填スクッテルダイト化合物の結晶場.
竹ヶ原克彦, 橋本健二, 播磨尚朝;
日本物理学会第59回年次大会 (九州大学箱崎キャンパス, 2004年3月27日~30日)
4. CeRh_3B_2 の光電子分光と, $\text{Ce}3d\text{XAS}$, 磁気円・線二色性.
宮田栄作, 今田真, 鴻池光一郎, 澤井佑介, 関山明, 菅原仁, 佐藤英行, 竹ヶ原克彦, 菅滋正;
日本物理学会第59回年次大会 (九州大学箱崎キャンパス, 2004年3月27日~30日)
5. 強磁性秩序を示す充填スクッテルダイト化合物の電子構造.
竹ヶ原克彦, 山下大輔, 播磨尚朝;
充填スクッテルダイト構造に創出する新しい量子多電子状態の展開, 第2回研究会 (東京大学物性研究所, 2004年6月28日~30日)
6. 強磁性充填スクッテルダイト化合物の電子構造.
竹ヶ原克彦, 山下大輔, 播磨尚朝;
日本物理学会2004年秋季大会 (青森大学, 2004年9月12日~15日)
7. $\text{PrOs}_4\text{Sn}_{12}$ のフェルミ面: LDA+U法のU依存性.
播磨尚朝, 竹ヶ原克彦;
日本物理学会2004年秋季大会 (青森大学, 2004年9月12日~15日)
8. CoAs_3 の電子構造の内部パラメーター依存性.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
充填スクッテルダイト構造に創出する新しい量子多電子状態の展開, 第3回研究会 (神戸大学, 2005年1月6日~8日)
9. スクッテルダイトの電子構造の内部パラメータ依存性.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
日本物理学会第60回年次大会 (東京理科大野田キャンパス, 2005年3月24日~27日)
10. $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ 低温相結晶構造をもつ $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ の電子構造.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
日本物理学会2005年秋季大会 (同志社大学京田辺キャンパス, 2005年9月19日~22日)
11. $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ 高圧相結晶構造をもつ $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ の電子構造.
竹ヶ原克彦, 播磨尚朝;
日本物理学会第61回年次大会 (愛媛大学, 2006年3月27日~30日, 発表予定)

(3) 出版物
なし

6. 研究成果による工業所有権の出願・取得状況
なし

7. 研究成果

1) 点電荷模型による充填スクッテルダイトの結晶場

充填スクッテルダイト RT_4X_{12} ($R =$ 希土類; $T = \text{Fe, Ru, Os}$; $X = \text{P, As, Sb}$) は、空間群 $\text{Im}\bar{3}$ (T_h^5 , # 204) を持つ体心立方格子である。原子位置は、 R が 2a: (0, 0, 0), T が 8c: (1/4, 1/4, 1/4), X が 24g: (0, u , v) である。

R イオン位置は立方点群 T_h である。我々は既に群論的考察により、立方点群 O , O_h , T_d の場合には従来用いられている結晶場の表式でよいが、 T と T_h の場合は4回軸と覆転が存在しないことから新たな6次の項が残ることを示した。充填スクッテルダイトの場合、新たな6次の項は、 X イオンから生じている。この6次の項の内部パラメーター u , v 依存性を調べるため、点電荷模型でこの項を調べ、解析的表現を得た。

2) 強磁性充填スクッテルダイトの電子構造

強磁性磁気秩序を示す $\text{EuFe}_4\text{P}_{12}$, $\text{EuFe}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{EuRu}_4\text{Sb}_{12}$, $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$ の電子構造を LSDA を用いたスピン軌道相互作用を含まない FLAPW 法で計算し、安定な強磁性基底状態を得た。

次に、アルカリ土類充填スクッテルダイトで、強磁性状態を仮定して電子状態を計算した。 $\text{AFe}_4\text{Sb}_{12}$ ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$) では安定な強磁性基底状態が得られたが、 $\text{ARu}_4\text{Sb}_{12}$ ($A = \text{Sr, Ba}$) では強磁性解が得られなかった。これは、 $\text{Fe } 3d$ 状態が $\text{Ru } 4d$ 状態に比べ局在していること、また充填スクッテルダイトの中で Fe-Sb 系の $\text{Fe } 3d$ 準位が最も浅いことによっている。

3) スクッテルダイト型 2 元化合物の電子状態の系統的研究と内部パラメーター依存性

スクッテルダイト型 2 元化合物は $T'X_3$ と表され、ここで T' は Co, Rh, Ir であり、 X は P, As, Sb で計 9 種類の組み合わせがあり、ほか NiP_3 が報告されている。原子位置は、上記充填スクッテルダイトから R 元素を除いたものに一致する。我々は既に FLAPW 法を用いて、一定の計算精度で 10 種類のスクッテルダイト型 2 元化合物の電子構造を系統的に計算した。計算結果より、金属である NiP_3 を除いて、元素の組み合わせにより半導体、零ギャップ半導体、半金属になるが、基本的に内部パラメーター u と v で整理できることがわかった。 CoAs_3 において、作為的に u と v を変化させて計算したところ、 As の作る 20 面体間の距離と 20 面体内の短い稜の長さがほぼ等しい場合は零ギャップ半導体、20 面体間の距離が長い場合は半導体、短い場合は半金属となった。これは、 $\text{As}_{12} p$ 状態よりなる分子軌道間の 2 中心積分の変化で説明できる。

4) $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ 低温相結晶構造を持つ $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ の電子構造

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ は 63 K で金属-絶縁体転移を生じ、同時に低温側で結晶構造が歪み、 Pr サイトは 2 種類に分かれる。各サイトでの Pr イオンの結晶場分裂が中性子実験で測定されており、異なるレベルスキームとなることが報告されている。結晶構造の歪みが非常に小さいことから、この結晶場の違いは p - f 混成効果で考えると、 $\text{Pr } f$ 軌道と混成する $\text{P } p$ バンドが両サイトで異なることを示唆している。

$\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$ の低温相での結晶構造 (単純立方格子, 空間群 $\text{Pm}\bar{3}$, T_h^1 , #200) を仮定した $\text{LaRu}_4\text{P}_{12}$ の電子構造を FLAPW-LDA で計算し、 $\text{P } p$ バンドと $\text{La } f$ 軌道との混成を詳細に調べた。その結果、 $\text{La } f$ 軌道と $\text{P } p$ バンドの混成は、対称性からサイト依存の選択性を持つことがわかった。これが、 Pr サイトごとに結晶場が異なる原因の一つと考えられる。