

非充填スキテルダイト化合物の圧力誘起構造変化

○関根ちひろ, 松井一樹, 福士雄介, 林純一, 武田圭生(室蘭工大院工)

非充填スキテルダイト化合物 CoSb_3 は優れた熱電特性を示すことが知られている。結晶構造は体心立方晶系に属しており、その特徴は 12 個の Sb 原子が 20 面体のカゴ状構造を形成することであり、このカゴの内部に希土類金属原子を充填させることで、ラットリング効果により、格子熱伝導度が著しく低減し、さらに熱電性能が向上することが、知られている。これまでの研究で、非充填スキテルダイト化合物の結晶構造は大きな空隙を有するにも関わらず、高圧下において構造が非常に安定であると考えられていた。しかし、最近、 CoSb_3 に超高圧力をかけることにより、カゴを形成している一部の Sb 原子がカゴ内部に充填されることを示唆する実験結果が報告された[1]。そこで本研究では、放射光を用いたより精度の高い実験を行い、この現象の検証を行うとともに、同一結晶構造を持つ化合物において同様の現象が観測されるかを調べたので、その結果を報告する。

試料(CoSb_3 , RhSb_3 及び IrSb_3) は高圧合成法(2GPa, 550°C, 120min 保持)により作成した。高圧下粉末 X 線回折実験は KEK-PF, BL-18C において行った。X 線の波長は 0.62 Å である。圧力発生にはダイヤモンドアンビルセルを用い、検出器にはイメージングプレートを用いた。圧力媒体にはメタノール-エタノール(4:1)混合液を用い、圧力の決定にはルビー蛍光法を用いた。

X 線回折実験から求めた各圧力の格子定数の値より算出した CoSb_3 の体積(1 気圧の値で規格化)の圧力依存性を図 1 に示す。点線は Birch-Murnaghan の状態方程式から期待される加圧曲線を示す。加圧曲線は 28GPa 付近で点線から大きくはずれ、圧縮飽和する異常が見られた。38GPa 以上で再び圧縮を始めるが、減圧曲線は加圧曲線とは重ならず、減圧後、体積は 2.3%の膨張が観測された。これらの結果は、Kraemer *et al.* の報告[1]と矛盾せず、彼らの提唱するモデルを支持する結果が得られた。さらに、 CoSb_3 と同じ結晶構造を持つ RhSb_3 , IrSb_3 においても、同様の現象が起こることを見出した。

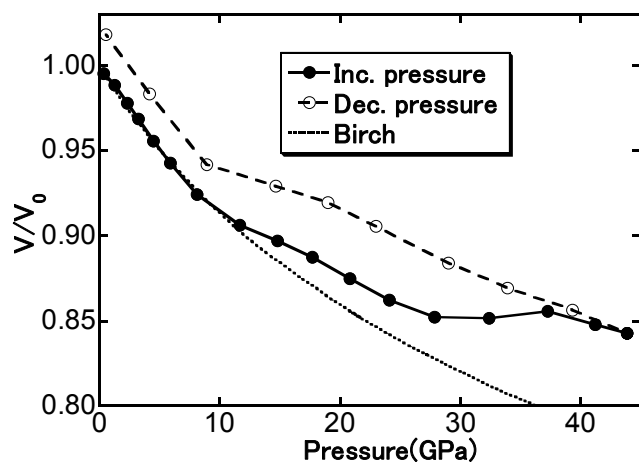


図 1 CoSb_3 の P-V 曲線

[1] A.C. Kraemer *et al.*, Phys. Rev. B, 75 (2007) 024105.