

非充填スクッテルダイト化合物の圧力誘起構造変化 Pressure-induced structural change of unfilled skutterudite compounds

松井一樹, 林純一, 山本慶一, 堀佑輔, 武田圭生, 関根ちひろ
室蘭工大院工

非充填スクッテルダイト化合物 TX_3 ($T=Co, Rh, Ir; X=P, As, Sb$) は体心立方晶系 (空間群: $Im\bar{3}$) の結晶構造を持ち, X_{12} が正 20 面体のカゴを形成している。このカゴの内部は大きな空隙となっており, 中にゲストイオンを充填することも可能である[1]。結晶構造内に大きな空隙を持つ非充填スクッテルダイト化合物は, 非常に原子密度が低いといえるが, これまで高圧でも安定な結晶構造を保つと考えられていた。しかし, 最近の研究で, 非充填スクッテルダイト化合物 $CoSb_3$ の圧力誘起構造変化が報告された[2]。これは, カゴを形成する一部の Sb イオンがカゴの中に充填される自己充填反応である可能性が高いと考えられている。また, これと同様の反応は高温高圧下では, 室温より低い圧力で反応が起こると報告されている[2]。そこで, 我々はこれらの実験結果を検証するため, $CoSb_3$ に対し, BL-18C にて高圧下粉末 X 線回折実験および BL-NE5C にて高温高圧下その場観察実験を行った。さらに, $CoSb_3$ 以外の非充填スクッテルダイト化合物 TX_3 ($T=Co, Rh, Ir; X=As, Sb$) に対し, 最大 60GPa までの高圧下粉末 X 線回折実験および, $RhSb_3$ の高温高圧下その場観察を行い, 各物質の構造安定性について調べたので報告する。

$CoSb_3$ における室温での加圧実験では, 28GPa 以上の圧力で X 線回折ピークの強度比が大きく変化し, 加圧曲線に急激な圧縮飽和が見られるという異常が観測された。その異常は減圧しても消えることはなく, 減圧曲線が加圧曲線の膨張方向をたどり, 常圧での体積が加圧前より膨張する異常が見られた。X 線回折パターンのシミュレーションとの比較を行ったところ, 我々の実験結果からも自己充填反応の可能性を示唆する結果となった。さらに, $CoSb_3$ 以外の非充填スクッテルダイト化合物でも同様の異常が観測された。異常が見られた圧力 (P_c と定義) は, As 系は Sb 系よりも 15GPa 程高く, さらに Rh を含む化合物は Co や Ir を含む化合物よりも 10GPa 程度低い傾向が見られた。これは, 各物質の格子定数や, 体積弾性率の違いだけでは説明できず, 非充填スクッテルダイト化合物の構造安定性が単に物質の大きさや硬さだけに依存しないことを示している。

[1] G.S.Nolas *et al.*, *Appl.Phys.Lett.*, **77**(2000)1855.

[2] A.C.Kraemer *etal.*, *Phys.Rev.B*, **75**(2007)024105.