

充填スクッテルダイト化合物の電子構造の特徴

阪大産研 播磨尚朝 (harima@sanken.osaka-u.ac.jp)

充填スクッテルダイト (RT_4X_{12} : R=希土類など、T=Fe, Ru, Os、X=P, As, Sb) 構造の物性の面白さを理解するためには、その電子構造の特徴を知る必要がある。最も大きな特徴は、主要な伝導帯を作る軌道が、 X_{12} の分子軌道の中でxyz (O_h では a_{2u} に属する) という対称性の分子軌道から出来ていることである。希土類が3価の場合は、この軌道に半分の1個の電子が詰まったところがフェルミ準位になる。この軌道は1)電子数1のフェルミ面が $q=(1,0,0)$ でネスティングする性質を持ち、状態密度に大きなピーク構造を持つ、2)f電子との混成が大きい、3)希土類原子との混成要素にk依存性がない(12個のX原子とその中心の希土類原子が同じ格子点に属している)、という独特の特徴を持っている。PrRu₄P₁₂以外の多くは、この主要なフェルミ面以外に他のフェルミ面が存在しているが、それらのフェルミ面の多くは、 Γ 点で偶のパリティを持ちf電子と混成しない。そのために多くのCe化合物が半導体的なギャップを持つ電子構造を示すのに、CeOs₄Sb₁₂では偶パリティのバンドがギャップをつぶした様な奇妙なバンド構造を取る。希土類が3価の場合は、TとXが変化することで主要なフェルミ面以外のフェルミ面が形や大きさを変えるが、それに応じて多様な物性が現われると考えられる。

充填スクッテルダイト化合物のもう一つの特徴は結晶場にあると考えられる。希土類が X_{12} -20面体に囲まれているために、物理的に妥当な範囲の電荷分布を仮定することによって、点電荷による結晶場分裂への寄与をほとんどゼロにすることが出来る。ただし、Prイオンの $4f^2$ (J=4)から作られる非クラマース二重項を結晶場基底状態にするパラメーターは点電荷モデルでは作れない。PrFe₄P₁₂やPrOs₄Sb₁₂では非クラマース二重項が基底状態をとると考えられているが、これは結晶場分裂に対して混成効果からの寄与が重要であることを示唆している。そのために、 $4f^2$ の状態を一体のf波動関数から組み立てて考える必要があるが、これは一義的には決まらない。

フェルミ面に関しては、LDA+U法を併用するなどして、Pr化合物を含めてdHvA効果と計算の一致は比較的よいが、メタ磁性転移後のPrFe₄P₁₂のフェルミ面はLaFe₄P₁₂のそれとは大きく異なり、磁場中でのLDA+U法を用いた計算を行なう必要がある。現在は、PrFe₄P₁₂の4重極秩序状態の計算を実行しているが、収束するには至っていない。4重極秩序状態から磁場を印可し、メタ磁性転移磁場の異方性を求め、メタ磁性転移後のPrFe₄P₁₂のフェルミ面を記述することが、当面の大きな目標となる。

最後にこれまでの出版論文をあげる。共著者が共同研究者である。この他に SCES2002で "*Origin of the metal-insulator transition in $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$* ": H. Harima, K. Takegahara, K. Ueda and S. H. Curnoe" を発表した。

1) *Theory of metal-insulator transition in $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ and $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$* ; S. H. Curnoe, K. Ueda, H. Harima and K. Takegahara; J. Phys. Chem. Solids **63** (2002) 1207-1210.

2) *Electronic Band Structure of the Filled Skutterudite $\text{YbFe}_4\text{Sb}_{12}$* ; K. Takegahara and H. Harima; J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) Suppl. 240-242.

3) *Theory of Metal-Insulator Transition in Praseodymium Skutterudite Compounds*; H. Harima, K. Takegahara, S. H. Curnoe and K. Ueda; J. Phys. Soc. Jpn. **71** (2002) Suppl. 70-73.

3) *Fermi surface instability in Pr-based skutterudites*; H. Harima and K. Takegahara; Physica **B 312&313** (2002) 843-845.

4) *Structural phase transition and anti-quadrupolar ordering in $\text{PrFe}_4\text{P}_{12}$ and $\text{PrRu}_4\text{P}_{12}$* ; S. H. Curnoe, H. Harima, K. Takegahara and K. Ueda; Physica **B 312&313** (2002) 837-839.

5) *Crystal Electric Fields for Cubic Point Group*; K. Takegahara, H. Harima and A. Yanase; J. Phys. Soc. Jpn. **70** (2001) 1190-1193; Addenda; *ibid* **70** (2001) 3468; Errata; *ibid* **71** (2002) 372.

6) *The Fermi Surface in Filled Skutterudite $\text{RFe}_4\text{P}_{12}$ ($\text{R}=\text{La}$ and Nd)*; H. Sugawara, Y. Abe, Y. Aoki, H. Sato, M. Hedo, R. Settai, Y. Onuki and H. Harima; J. Phys. Soc. Jpn. **69** (2000) 2938-2946.

7) *FLAPW Electronic Band Structure of Skutterudite and Filled Skutterudite Compounds*; H. Harima; Progress of Theoretical physics Supplement **138** (2000) 117-118.

8) *FLAPW band structure calculations and Fermi surface for $\text{LaFe}_4\text{P}_{12}$* ; H. Harima; J. Magn. Magn. Mater. **177-181** (1998) 321-322.