

焦電効果に対する d 電子の役割

Role of d Electrons for Pyroelectricity

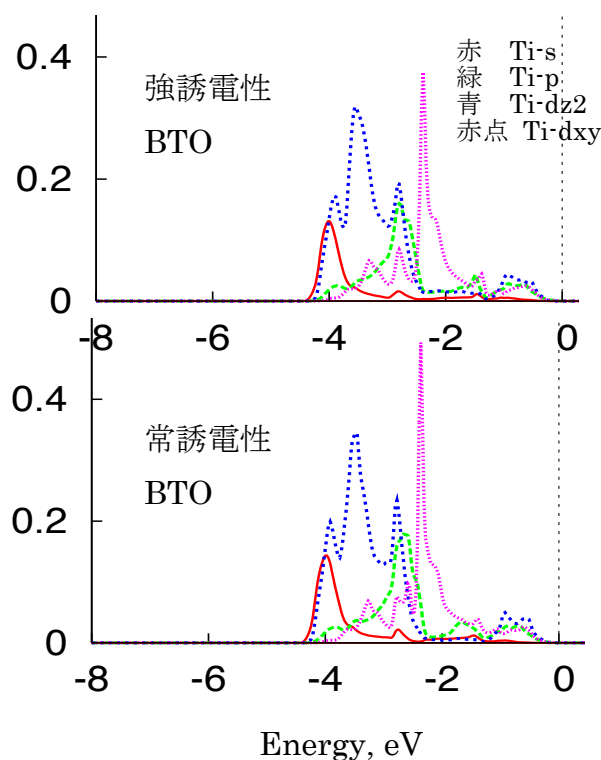
東北大応物 [○]梶谷 剛, 相川瑛介, 林 慶, 藤原 巧Dep.Appl.Phys. Tohoku Univ., [○]Tsuyoshi Kajitani, Eisuke Aikawa, Kei Hayashi

and Takumi Fujiwara E-mail: kajitani@m.tohoku.ac.jp

熱電発電を行う物質系として熱電半導体と強誘電体の二つがある。前者はすでに多くの実用例があるが、後者の研究開発は始まったばかりである。強誘電体の自発分極の温度変化による電荷の蓄積、即ち焦電効果、を利用することにより、分極した強誘電体の表面から電価を集めて熱電発電が可能になる。理論的な熱電発電効果はキュリー温度 135°C の BaTiO₃ の場合、125°C から室温までの加熱・冷却サイクルで 10% 程度になる。しかし、実験的にこの値を得ることは容易ではない。

本研究では熱電発電に適した BaTiO₃, PbTiO₃, PbZrO₃, および LiNbO₃ の強誘電性を第一原理計算によって考察した。用いた計算プログラムは Wien2k である。研究の結果、強誘電相における特徴的な TiO₆, ZrO₆ あるいは NbO₆ 八面体の歪みが酸素の p 軌道と Ti, Zr あるいは Nb の d 軌道の混成による可能性が高いことが分かった。第一原理計算が比較的容易に実行できる時代になり、上記八面体の形成に関与する d 軌道の存在は BaTiO₃ と PbTiO₃ の電子構造を LDA 法によって計算した Cohen[1] によって指摘されたが、広く信じられてきた訳ではない。最近になり、強誘電相における d 電子の役割に関心が寄せられるようになってきた。Landmann 等[2]は TiO₆ 八面体を部分構造にもつ三種類の TiO₂ 化合物; ルチル、アナターゼ、ブルッカイトに関する第一原理計算(VASP)を行って、Ti の d 電子の役割を指摘した。本来、

TiO₂ は Ti⁴⁺[O²⁻]₂ の構造だと信じられてきたので、Ti⁴⁺状態には d 電子は関与しない筈だったが、第一原理計算ではほぼ一個の d 電子が残った。下図は BaTiO₃ の強誘電相(正方晶)と常誘電相(立方晶)の Ti の s, p, dz² と dxy の部分状態密度を示したものである。両方の相共に E_F 以下、エネルギー的には dxy(t_{2g}), p, dz²(eg), s の順番で並んでいる。この傾向は TiO₂ を含み、TiO₆ 八面体を部分構造に持つ相と ZrO₆ や NbO₆ 八面体を持つ相に共通している。



- 参考文献 : 1.R.E.Cohen, Nature **358**(1992) 136.
2.M.Landmann, E.Rauls and W.G.Schmidt , J.Phys.:Condens.Matter **24**(2012) 195503(6pp).