第一原理計算による $CaMnO_3$ の電子状態に及ぼす元素置換の影響

Effect of Substitution in $CaMnO_3$ on Electronic States by First-Principles Calculation

○小杉山 雄基[1]、谷林 慧[2]、中村 雄一[1]、井上 光輝[1]（1. 豊橋技科大、2. 一関高専）

○Yuki Kosugiyama[1], Satoru Tanibayashi[2], Yuichi Nakamura[1], Mitsuteru Inoue[1]

(1. Toyohashi Tech., 2. Ichinoseki NIT)

E-mail: y_kosugiyama@spin.ee.tut.ac.jp

[はじめに] 熱電発電はスケール効果のないエネルギー変換手法であり、小さな熱源からもエネルギー回収できるため、未利用エネルギーの有効利用法の一つとして注目されている。酸化物系熱電材料は中高温域での使用が期待されるが、その性能指数はまだ十分ではなく、種々の元素置換などによって特性向上が図られてきた。ゼーベック係数などの熱電特性はその電子状態に大きく依存するが、元素置換が電子状態に及ぼす影響については不明な点が多い。そこで本研究では n 型熱電材料である $CaMnO_3$ (Mn113)に対し、希土類などの元素置換を施した際の電子状態の変化を第一原理計算により評価し、その影響について検討した。

[計算方法] 計算には擬ポテンシャル法と平面波基底を用いた第一原理計算プログラム QUANTUM ESPRESSO を用い、交換相関汎関数には PBE 型の GGA 汎関数を用いた。計算時のカットオフエネルギーは 30.0 Ry に設定した。Mn113 の計算モデルには立方晶(Pm-3m)、a = 3.73 Å のセル [1)]を基本とする 2x2x2 のスーパーセルを用い、高温域での使用を想定して常磁性として計算した。また Ca サイト 1 ヶ所を Bi, La, Lu, Yb で置換し、それら元素置換の影響を評価した。

[結果及び考察] Fig. 1 に無置換および Bi, La, Lu, Yb をそれぞれ置換した際の状態密度(DOS)を示す。フェルミ準位付近に、Mn の 3d 軌道に由来する大きなピークが見られ、La 以外の元素を置換することで、フェルミ準位付近の DOS 形状が変化することがわかった。Fig. 2 に無置換および Lu を置換した Mn113 の部分状態密度(PDOS)を示す。Lu 置換では Lu の 5d, 4f 軌道がフェルミ準位付近に存在していることがわかり、他の元素においても同様に、Bi 置換では Bi 6p 軌道、Yb 置換では Yb 4f 軌道がフェルミ準位付近に影響していた。特に Yb 置換では Lu 置換と同様にフェルミ準位付近のピークの形状を大きく変化させていることがわかった。当日はこれらが熱電特性に及ぼす影響について議論する。

1) N. T. Trang, *et al.*, Physica B 406 (2011) 3613-3621.

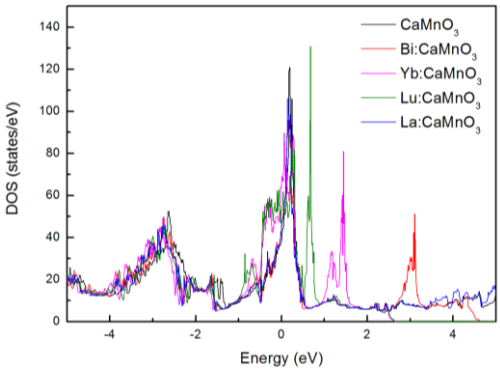

Fig. 1 無置換および各種元素置換した Mn113 の 状態密度

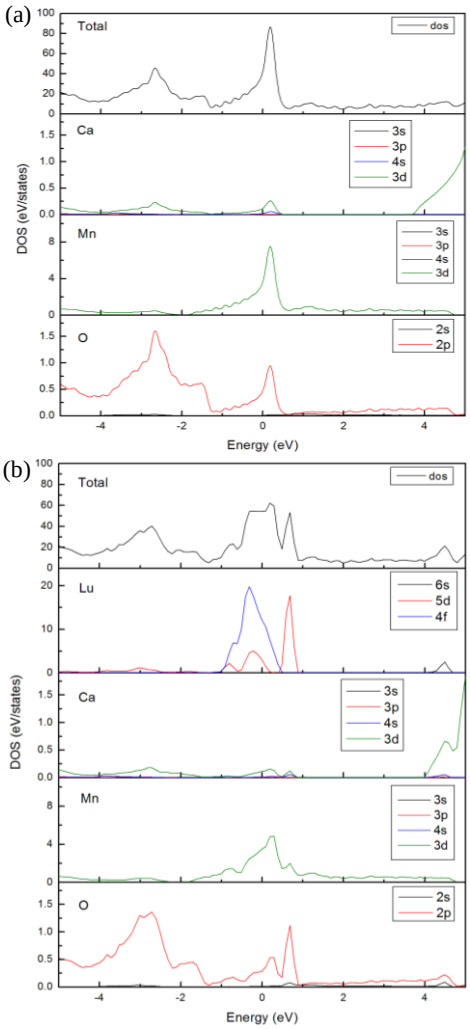

Fig. 2 (a) 無置換、および (b) Lu 置換した Mn113 の PDOS

© 2015年 応用物理学会