

ペロブスカイト酸窒化物 $ATaO_2N$ ($A = Ba, Sr, Ca$) の誘電特性に関する 第一原理計算による理論的考察

Theoretical investigation of the dielectric properties of perovskite oxynitrides $ATaO_2N$ ($A = Ba, Sr, Ca$) by first-principles calculation

○橋本 直明¹、神坂 英幸^{1,2}、廣瀬 靖^{1,2,3}、長谷川 哲也^{1,2,3}

(1. 東大院理、2. JST-CREST、3. KAST)

○Naoaki Hashimoto¹, Hideyuki Kamisaka^{1,2}, Yasushi Hirose^{1,2,3}, Tetsuya Hasegawa^{1,2,3}

(1. The Univ. of Tokyo, 2. JST-CREST, 3. KAST)

E-mail: n_hashimoto@chem.s.u-tokyo.ac.jp

【背景と目的】 ペロブスカイト酸窒化物 $ATaO_2N$ ($A = Ba, Sr$) は 10^3 オーダーの非常に高い誘電率で知られる一方[1]、 $CaTaO_2N$ における誘電率は 10^1 オーダーと、誘電体として典型的な値に留まる。 $BaTaO_2N$ および $SrTaO_2N$ における高誘電率のメカニズムについては第一原理計算による先行研究があるが[2]、高誘電率を示さない $CaTaO_2N$ との違いは触れられておらず、A サイト原子が誘電率にもたらす影響は未だ解明されていない。そこで本研究では、 $SrTaO_2N$ および $CaTaO_2N$ について第一原理計算による比較を行い、両者の誘電特性の差を考察した。

【手法と結果】 まず、 $SrTaO_2N$ について、先行研究[3]で提案された 3 つの構造モデルを抜き出し、フォノンを考慮した構造最適化を行った。その結果、先行研究の結果は安定ではなく、 TaO_4N_2 八面体の傾斜を伴うより対称性の低い構造をとることが分かった。次に、上記の手順で得られた $SrTaO_2N$ の構造の Sr を Ca に置換して初期構造モデルとし、 $CaTaO_2N$ についても同様にフォノンを考慮した構造最適化を行ったところ、 $CaTaO_2N$ では更に八面体の傾斜が大きくなること

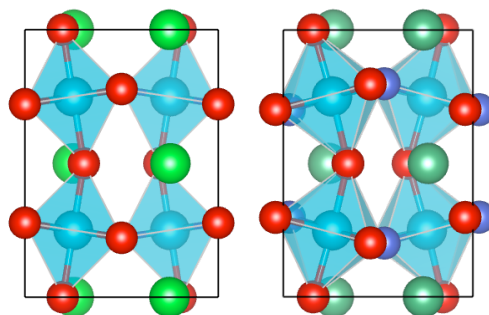


図 1. $SrTaO_2N$ (左)および $CaTaO_2N$ (右)の最安定構造。

先行研究[2]では、 $SrTaO_2N$ の高誘電率を、外場による TaO_4N_2 八面体の傾斜反転で説明している。そこで $SrTaO_2N$ と $CaTaO_2N$ それぞれの最安定な構造について、八面体の傾斜反転のエネルギー障壁を Nudged Elastic Band (NEB) 法を用いて見積もった。その結果、傾斜の大きな $CaTaO_2N$ では、 $SrTaO_2N$ よりはるかに高い障壁をもつことが分かった (図 2)。この反転障壁の高さの違いが、二つの酸窒化物の誘電率の違いをもたらすと推測される。現在はこの障壁の違いの原因も含め、両者の違いに関する考察を進めている。

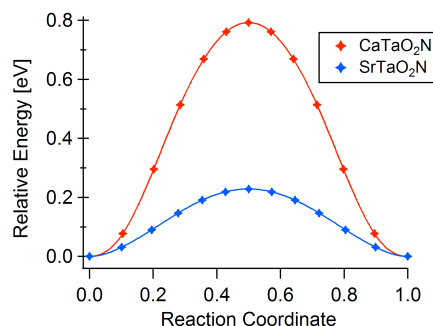


図 2. NEB 法による八面体傾斜反転障壁の計算結果。

【参考文献】 [1] Y.-I. Kim *et al.*, *Chem. Mater.* **16**, 1267 (2004). [2] Y. Hinuma *et al.*, *Chem. Mater.* **24**, 4343 (2012). [3] K. Page *et al.*, *Chem. Mater.* **19**, 4037 (2007).