

常誘電体パイロクロア型酸化物 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ に添加した希土類イオンの存在位置の広がりに関する第一原理計算

First-principles calculations of rare-earth ion positions in pyrochlore oxide $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$

名大工¹, 東工大元素戦略セ², ^{○(M1)}横手俊哉¹, 吉野正人¹, 山田智明^{1,2}, 長崎正雅¹

Nagoya Univ.¹, Tokyo Tech², ^{○(M1)}Shunya Yokote¹, Masahito Yoshino¹,

Tomoaki Yamada^{1,2}, Takanori Nagasaki¹

E-mail: yokote.shunya@a.mbox.nagoya-u.ac.jp

1. 緒言

常誘電体であるパイロクロア型酸化物において、電界変化に対する誘電率変化の大きさ（チューナビリティ）が比較的大きく温度依存性が小さい物質系が報告されており[1, 2]、この系では構成イオンの安定位置が広がりをもつことが知られている。発表者らの第一原理計算による研究より、パイロクロア型酸化物 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ において La サイトに置換した Y^{3+} の存在位置に広がりがある結果が得られた。本研究では、希土類イオンを添加した $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の構造最適化計算、イオンの安定位置間のポテンシャル障壁の計算を行い、希土類イオンおよびその周りの構造について評価することを目的とした。

2. 計算手法

第一原理計算（VASP コード）を用いて構造最適化計算を行い、安定位置間のポテンシャル障壁の計算には Nudged Elastic Band 法を用いた。パイロクロア型構造 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の $[\text{La}_{16}\text{Zr}_{16}\text{O}_{56}]$ スーパーセル中の一部の La または Zr サイトを希土類イオンで置換した構造モデルを用いた。

3. 結果および考察

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の La サイトに置換した希土類イオン $\text{RE}^{3+}(=\text{Y}^{3+}, \text{Er}^{3+})$ の安定位置は、La に配位する 8 つの酸素のうち等距離に配位する 6 つの酸素の 1 つまたは 2 つに近づいた 2 種類が求まり、結晶の対称性を考慮して 12 個の状態があると考えた (Fig.1)。これらの安定位置間のポテンシャル障壁は 0.01 eV 以下と非常に小さく、 RE^{3+} の存在位置は比較的平坦なポテンシャル上で、広がりをもつことがわかった。この広がりには Y^{3+} よりもイオン半径の小さな Er^{3+} の方が大きくなった。

RE^{3+} どうしが近接した場合について調べるために、スーパーセル中で近接する 2 つの La サイトに Y^{3+} を置換した計算を行った。 Y^{3+} の安定位置の広がり、最近接の場合には影響を受け、それより離れた場合には影響を受けないことがわかった。また、La サイトへの Y^{3+} 置換による酸素のフレンケル欠陥形成が報告されている[3]ため、 Y^{3+} 近傍に欠陥を導入した場合の計算を行ったところ、 Y^{3+} の安定位置の広がりはないものの、欠陥形成エネルギーは 0.24 eV と比較的大きく室温付近では形成しにくいことがわかった。

これらより、希土類イオンが結晶中で近接せず存在し、フレンケル欠陥が形成しにくい室温付近では、希土類イオンの存在位置は広がりを持ち、チューナビリティが生じる可能性があることがわかった。

A, O' サイトイオンの存在位置の広がりが報告されている $(\text{Ca}_{1.5}\text{Ti}_{0.5})(\text{Nb}_{1.0}\text{Ti}_{1.0})\text{O}_7$ [2] の場合と比較するために、 $[\text{Ca}_{16}\text{Nb}_{16}\text{O}_{56}]$ スーパーセルの 1 つの Ca サイトに Ti^{4+} を置換した計算を行った。 Ti^{4+} の安定位置は 1 つの酸素に近づく 6 個の状態があることがわかった。

本研究は文部科学省元素戦略プロジェクト＜研究拠点形成型＞（課題番号 JPMXP0112101001）の支援を受けて実施された。

[1] J. Lu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **83** (2003) 2411-2413.

[2] R. S. Roth *et al.*, *J. Solid State Chem.* **181** (2008) 406-414.

[3] K. R. Whittle *et al.*, *J. Solid State Chem.* **182** (2009) 442-445.

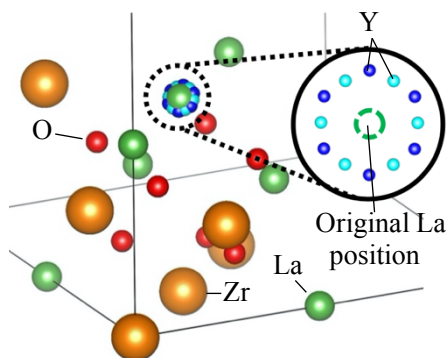


Fig.1 Schematic diagram of stable positions of Y ion in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.