

第一原理計算による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 Y 周りの構造の解析

Study of local structure around Y in paraelectric pyrochlore oxide $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ by first-principles calculations

名大工¹, 東工大元素戦略セ² °吉野 正人¹, 横手 俊哉¹, 坂本 貴大¹, 山田 智明^{1,2}, 長崎 正雅¹

Nagoya Univ.¹, Tokyo Tech.², °Masahito Yoshino¹, Shunya Yokote¹, Takahiro Sakamoto¹,

Tomoaki Yamada^{1,2}, Takanori Nagasaki¹

E-mail: m-yoshino@energy.nagoya-u.ac.jp

【背景・目的】

電界の印加で誘電率が変化する物質を用いたキャパシタは、次世代高周波回路の小型化・省エネルギー化を実現するために重要な材料である。電界の変化に対する誘電率の変化の大きさ（チューナビリティ）は強誘電体では大きい温度依存性が大きいことが報告されている[1]。一方で、常誘電体であるパイロクロア型酸化物で無秩序変位を示すことにより温度に対して安定で比較的大きなチューナビリティを示す物質系が知られている。これまでの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+} の無秩序変位が予想される結果が得られた[2]。そこで本研究では、Y 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移動経路の計算を行い、Y 周りの構造について調べることを目的とした。

【計算方法】

第一原理計算には VASP コードを使用し、イオンの移動経路とその間のポテンシャル障壁の計算には Nudged Elastic Band 法を用いた。計算には、パイロクロア型構造の $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の実測データに基づいて構築した $[\text{La}_{16}\text{Zr}_{16}\text{O}_{56}]$ スーパーセル中の一部の La を Y で置換した構造モデルを用いた。

【結果・考察】

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ に置換した Y^{3+} の安定位置は、元の La サイトにおいて配位する 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 種類の位置が得られた。これらは、元の構造がもつ空間群の $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ における 96g および 96h サイトに相当すると仮定し、Fig.1 に示すように、1 つの La サイトに対してそれぞれ 6 個存在すると考えた。これら Y^{3+} の安定位置間のポテンシャル障壁は非常に小さく、安定位置は置換前の La 位置を囲む円弧に沿って比較的平坦なポテンシャル上に存在することがわかった。パイロクロア型構造は 8a サイトを占有しないが、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の La^{3+} をイオン半径の小さい Y^{3+} で置換することで O^{2-} が 8a サイトを部分的に占有し、48f サイトに酸素空孔が生じることが報告されている[3]。これらの欠陥を模擬した構造モデルで構造最適化計算を行い、欠陥が近くにある場合の Y^{3+} の安定位置および欠陥形成エネルギーについても議論する。

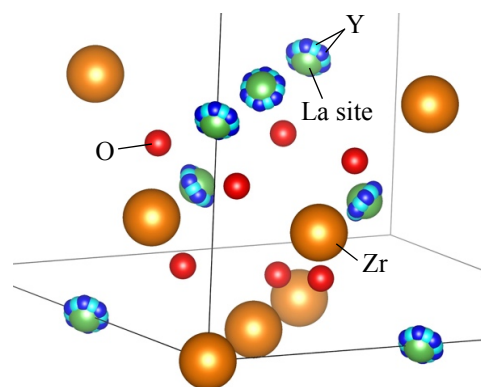


Fig.1 Schematic diagram of stable positions of Y ion in $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

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）の支援を受けて行われた。

[1] A. K. Tagantsev, *J. Electroceram.* **11** (2003) 5-66.

[2] 坂本ら 2018 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 講演要旨集 B01.

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