

論文審査の結果の要旨

氏名 岩崎 蒼志紀

本論文は、ペロブスカイト型酸化物の研究を第一原理計算に基づいて行い、安定な欠陥種と構造を実験に先駆けて予測した業績に関して英文で記したもので、全6章からなる。

第1章は本論文の導入部である。まずペロブスカイト型酸化物の構造と性質、応用に関する概観が述べられている。その後、本論文で注目する SrTiO_3 と BaTiO_3 の誘電的性質と欠陥誘起現象に関する説明が与えられている。その中で、酸素空孔と水素不純物が酸化物の性質を左右する重要な欠陥であること、それらの欠陥に関して以下の疑問点が残されていることが述べられている。すなわち、(1)プラス二価の酸素空孔が安定であろうという予想に反して、なぜ実験ではプラス一価の荷電状態として測定されるのか、(2)水素を導入すると、それが格子間サイトを占めてプラス一価となり電子を放出するという予想に反して、なぜ電子受容体として働いて酸素空孔誘起の欠陥状態をパッシベートする（その結果透明になる）のか、が疑問点として残されている。この二つの疑問点に明快な説明を与えることが本研究の動機であることが述べられている。

理論的研究の手法に関する説明が第2-3章で行われている。第2章では、本研究で用いる密度汎関数理論(DFT)に関する説明が行われている。既存の局所密度近似(DFT-LDA)やそれに対する密度勾配補正の一つである一般化密度勾配近似(DFT-GGA)ではバンドギャップが著しく過小評価されるため、それらを補正する必要がある。補正の手段として本研究で注目したのは、(a)自己相互作用補正(SIC)、(b)サイト内クーロン相互作用の補正(GGA+U)、(c)HSE法と呼ばれる交換相互作用の補正である。いくつかの酸化物を例にとり、これら三種類の方法が如何にバンドギャップを改善するか、どの補正項が働くことにより補正が達成されるのかを調べた。計算の結果、(a)と(c)は特に実験値をよく再現し、本研究に適していることが解った。しかしながら、(a)は有効ハミルトニアンのエルミート性を破るため構造最適化が行えないので、以下の研究では主に(c)を採用するということが述べられている。

第3章では、第一原理計算を用いた酸素空孔の計算手法の説明と、それを用いた酸素空孔の物性についての説明が行われている。本研究では、様々な荷電状態に対する欠陥生成エネルギーを比較可能にするために、ドーパントの電荷をジェリウムでモデル化する手法を導入している。この手法を用いて計算を行った結果、どのドーピング条件に対しても(p型からn型に至るあらゆる条件に対して)プラス二価の酸素空孔が最安定であり、プラス一価の欠陥が観測されるという実験結果は、孤立した酸素空孔を用いる限り説明できないことを示した。また、酸素空孔が導入されるとどのような電子レベルがバンドギャップ中に現れるのか、酸素空孔の周りの原子はどのように緩和するのかについての説明も与えられている。

第4章では、水素不純物の物性についての説明が与えられている。計算の結果以下のような

なことが解った。完全結晶中に水素原子が不純物として存在するときは、水素は格子間位置に位置し、プラス一価の状態（すなわちプロトン）としてふるまう。格子間プロトンはグロータス機構で速やかに結晶内を拡散することができる。n型ドーピング条件の下、酸素空孔と出会うと、格子間プロトンは酸素空孔と結合して安定化する。その際に形成される複合体（ H_o ）はプラス一価の電荷状態を持つ。その電子状態は、水素原子がマイナス一価の水素（ヒドリド）として存在することをもって説明できる。

これらの計算結果をもとに得られた結論は次のとおりである。実験で観測されているプラス一価の欠陥は、このヒドリド・酸素空孔複合欠陥であることをもって合理的に説明することができる。この複合欠陥は、酸素原子と水素原子を入れ替えることにより完全結晶から形成されたものと解釈することができるため、H-O置換型欠陥とすることができる。BaTiO₃のH-O置換型欠陥は、2010年に申請者がJ. Appl. Phys.誌で論文発表した後に2012年に実験的に見出された。すなわち、実験に先行した理論予測を行うことができた。

さらに、この複合欠陥にもう一つ水素原子が加わった複合欠陥（ $(H_2)_o$ および $(2H)_o$ ）に対して第一原理計算を行い、これらの欠陥がn型下で安定に存在することが示された。 $(2H)_o$ が生成されるとバンドギャップ中の欠陥誘起レベルが失われるため、伝導性を失い透明になる。これが存在するために、実験で見出された「水素導入によるパッシベーション」が起こるとするのが筆者の主張である。すなわち、疑問点(2)の説明が与えられたわけである。この結果を積極的に支持する実験はまだ報告されていないが、 $(H_2)_o$ および $(2H)_o$ が存在する場合に得られる赤外吸収スペクトルの計算を行って理論予測を与えている。

第5章ではBaTiO₃の強誘電体相転移についての研究が述べられている。電子がドーピングによって導入されると、強誘電体相が不安定化される。これは電子の導入によりカチオン間のクーロン相互作用が遮蔽されることによって起こる現象だと説明できる。また、欠陥(Nb, H, V_o)が存在するときに、強誘電体相がさらに不安定化することを見出した。

第6章が総括の章である。

以上のように、申請者は密度汎関数理論に基づく第一原理計算を行い、ペロブスカイト型酸化物の欠陥誘起現象の研究を行った。その結果を用いて、酸素空孔が格子間水素と結合して複合欠陥を形成するというモデルを用いて疑問点に合理的な説明を与えることに成功した。すなわち、(1)酸素空孔がプラス一価の荷電状態として観測される問題、(2)水素が電子受容体として働いて酸素空孔誘起の欠陥状態をパッシベートするものとして観測される問題に対して解答を与えることができた。これらの成果は、本研究がペロブスカイト型酸化物の欠陥誘起現象の理解の進展に重要な貢献をしたのみならず、物性物理学の発展にも大きく寄与するものと認められる。この研究は共同研究によるものであり、合計4編の投稿論文として公開されている。いずれも申請者が主体的に行い、しかも最も高い寄与をしたことが認められる。さらに、論文(英文)から本人が十分な英語能力を有していること、別途行った筆記・口頭試験から物理学の基礎的能力が十分備わっていることが確かめられた。したがって、審査員全員により、博士(理学)を授与できると認める。