

# 論文の内容の要旨

論文題目      **First-principles theoretical study of defect induced phenomena  
in perovskite-type dielectric oxides**  
(ペロブスカイト型誘電体酸化物中における欠陥誘起現象に関する  
第一原理からの理論的研究)

氏名            岩崎 誉志紀

本論文は多彩な物性を示すペロブスカイト型酸化物  $ATiO_3$  ( $A = \text{Sr, Ba}$ ) 中における欠陥構造と、それらが物性に及ぼす影響について、密度汎関数法をベースとした第一原理計算によって行った研究結果を纏めたものである。ペロブスカイト型酸化物中の欠陥構造は様々な物性に大きな影響を与えることが知られており、その理解と制御は優れた特性を引き出すと共に、新たな機能を物質に付与するための重要な鍵であると考えられる。しかしながら、複雑な振る舞いをする原子スケールでの欠陥構造とマクロに発現する物性を結びつける事は非常に困難であり、これまで実験的に確認されている多くの現象が理論的な解明を必要としている。本論文はペロブスカイト型酸化物における典型的な欠陥種である酸素欠陥や、容易に混入すると考えられている水素不純物を中心に、形成される欠陥構造の原子レベルでの同定と電子状態に対する理論的な考察を行い、これにより従来解明されていなかった複数の現象について説明を行ったものである。本論文は 6 章の構成を取り、各章では以下に示す論点について説明を行っている。

第一章では、序論として研究対象となるペロブスカイト型構造酸化物の結晶骨格や電子状態に関する基本的な特徴について述べた後、過去に行われた酸素欠陥や水素不純物に関する実験と理論計算の研究背景についてまとめ、これらに基づき本論文の目的並びに構成を述べている。

第二章では本論文で採用された計算手法である密度汎関数法の理論面の説明を行っている。典型的な交換相関エネルギー汎関数である局所密度近似には、よく知られている絶縁体のバンドギャップ過小評価に加え、欠陥周辺での電子の局在化により電子相関の影響が強まり、更に計算精度が低下する問題を有している。本章ではこれらの問題を解決するために、より高精度な交換相関エネルギーの取り扱いとして自己相互作用補正 (self-interaction correction)、オンサイト・クーロンポテンシャル補正 (LDA+ $U$ )、密度汎関数法とハートリーフォック法とのハイブリッド汎関数を導入し、その理論背景とそれぞれの交換相関汎関数によって絶縁体のバンドギャップがどのように改善されるかを実際に行った計算結果に基づき説明している。また、本章では第一原理計算のフレームワークにおける欠陥の評価手法として生成エネルギーの計算方法についても説明を行っている。

第三章では典型的なペロブスカイト型酸化物としてチタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) を

取り上げ、この物質における酸素欠陥の電子状態を議論している。 $\text{SrTiO}_3$  中の酸素欠陥は過去の実験的な研究から+1価の安定性を有することが確認されている。しかしながら、第二章で説明したより高精度な交換相関汎関数を用いた一連の計算を実施しても+1価の安定性は現れず、+2価（もしくは中性）の安定性を示す事が示された。この結果から、実験的に確認されている+1価の安定性は単純な酸素の欠損によって生じた欠陥構造に拠るものではなく、他の異なる複合欠陥の特徴である可能性が示唆された。また一連の計算結果からペロブスカイト型酸化物中の酸素欠陥レベルを予測するのに最も適した手法はハイブリッド汎関数であると結論した。

第四章では、酸素欠陥と水素との相互作用に関する計算結果について述べている。水素はあらゆる環境に存在し、種々の結晶成長や薄膜成長実験において取り除くことが難しい元素であるが、ペロブスカイト型酸化物中の水素は従来から格子間にプロトン ( $\text{H}^+$ ) として存在することが知られている。本章ではまず一般的な格子間水素に対する理論計算を実施してその振る舞いについて述べた後に、酸素欠陥と水素との相互作用に関して種々の計算を行い、計算結果に基づく考察を進めている。一連の計算結果から見出された重要な結論の一つは、従来から考えられてきた単独の酸素欠陥は非常に不安定な欠陥構造であり、還元雰囲気中に水素が存在すると酸素欠陥位置に水素が極めて安定に存在する事が示された事である。また、この時水素はプロトンではなく、負に帯電したヒドリド ( $\text{H}^-$ ) として安定に存在し、見かけ上+1価の欠陥 ( $\text{Ho}^+$ ) として振る舞う事が示された。本結果はペロブスカイト型酸化物中において酸素負イオンとヒドリドとの置換が可能である事を示すと同時に、ペロブスカイト型酸化物の水素還元処理で発生するキャリア電子は+2価の酸素欠陥 ( $\text{Vo}^{2+}$ ) に由来するものではなく、酸素欠陥位置に存在する+1価のヒドリド ( $\text{Ho}^+$ ) によって生じる事を示している。更に詳細に検討を進めた結果、電子フェルミレベルが極めて高い状態においては2つのヒドリドが同時に酸素欠陥サイトを占有し、キャリア電子の完全な補償が行われる可能性がある事が示唆された。これらの計算結果は従来説明がつかなかった一連の実験結果をよく説明している。

第五章では、典型的なペロブスカイト型強誘電体であるチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ ) を例に、強誘電性に対して格子欠陥や電子ドーピングが与える影響について述べている。 $\text{BaTiO}_3$  が示す強誘電性は様々な外的要因（表面効果、圧力、結晶性）で容易に消失する事が実験的に確認されているが、強誘電性と格子欠陥の関連を示す理論的研究は過去に乏しく、特にドナー元素を用いたキャリアドーピング実験を理論的に解明した例は過去に存在していなかった。本研究ではまず純粋な電子ドーピングの影響を第一原理計算により見積もり、強誘電歪に対して有利に働いているクーロン力が自由電子によって遮蔽される事が強誘電性消失の本質である事を示し、これにより電子ドーピングによる強誘電性の消失は純粋な電子キャリアによる本質的な特性である事を示した。また、実験的な電子ドーピングではドーパント元素による格子歪が不可避免的に生じるが、本論文ではこれらドナードーパント元素による格子歪の影響も含めた第一原理計算を実施し、電子ドーピングのみに対して見積もった強誘電

性が消失する臨界電子濃度が格子歪の影響により概ね半分程度まで低下することを示した。これらの計算結果に基づき、過去に報告されている実験結果について考察を行っている。

第六章では、本論文内容の総括が行われている。