

論文審査の結果の要旨

氏名 倉内 裕史

近年、酸化物にアニオンをドーピングし、新たな複合アニオン物質を得る試みが活発である。アニオンドーピングに伴う物性変化のなかでも金属絶縁体転移(MIT)はデバイス応用の観点から重要であるが、その測定には高品質の結晶試料が必要なため、複合アニオン物質における MIT の報告例は数少ない。また、化合物の結晶構造が不明な例も多く、MIT のメカニズムを議論する上での大きな障害となっている。こうした状況において、理論計算は不足する情報を補完する強力な手段である。本論文では、3 つの複合アニオン物質、H をドーピングした SrFeO_2 および NdNiO_2F 、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ に注目し、その結晶構造と MIT のメカニズムを密度汎関数法(DFT)に基づくバンド計算によって調べ、結果を報告している。

本論文は以下の 6 章より構成されている。

第 1 章は序論であり、研究の背景および目的が述べられている。前半ではこれまでに報告されている複合アニオン物質、具体的にはペロブスカイト型構造を有する酸フッ化物と酸水素化物が紹介されている。章の後半では遷移金属酸化物における MIT のメカニズムをまとめ、その知見からアニオンドーピングによる MIT のメカニズムを予想している。その上で、これまでに報告されているアニオンドーピング酸化物の MIT が提唱したメカニズムのどれに対応するのかを調べ、系統的な知識の構築を目指すという研究の動機が提示されている。

第 2 章は手法とその原理の説明である。冒頭において、結晶構造と MIT メカニズムを理論的に解明する手順の要約が示された後、DFT バンド計算の原理が解説されている。特に、計算の精度と密接に関わる交換相関汎関数について詳述されており、遷移金属化合物で現在頻繁に用いられている HSE ハイブリッド汎関数と GGA+ U 法を本論文でも用いることが明示されている。

第 3 章は水素ドーピングによる絶縁体 SrFeO_2 の金属化について述べている。構造探索と電子状態計算の結果、ドーピングされた水素は酸素を追い出してヒドリドイオン(H^-)として存在すること、そのヒドリド置換には電子ドーピングの作用があり、特定のヒドリド配置で系が金属になることを見出している。続く相安定性の議論では、ドーピングされた電子すべてが鉄サイトにトラップされた絶縁相が系の大部分を占めることが示され、このような相分離構造に基づき、水素ドーピング SrFeO_2 のキャリア数が期待値の 1000 分の 1 程度になっている実験事実が説明できると主張している。

第 4 章はフッ素ドーピングによる金属 NdNiO_3 の絶縁体化について述べている。網羅的な構造探索によって、 NdNiO_2F のフッ素原子は二次元 *cis* 配置をとることが示され、その構造を用いると実験で報告されている格子定数と絶縁体的な電子状態が再現できることを確認している。続く状態密度計算では、ニッケルイオンの d 電子配置がフッ素化によって $t_{2g}^6 e_g^{\uparrow}$ から電子ホッピングに不利な $t_{2g}^6 e_g^{\uparrow\uparrow}$ に変化していることを明らかにし、この e_g 軌道の占有状態の変化が MIT の引き金であると結論づけている。

第5章では、アニオンドープ MIT の中で唯一価数変化を伴わない、フッ素ドープによる金属 Sr_2RuO_4 の絶縁化を扱っている。まず酸フッ化物 $\text{Sr}_2\text{RuO}_3\text{F}_2$ の格子定数と絶縁体状態を $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$ の結晶構造を仮定することによって再現し、続く状態密度計算から、 Ru^{4+} の d^4 電子配置がフッ素ドープによって $(xy, yz, zx)^4$ から $(xy)^\uparrow(yz, zx)^\uparrow(3z^2-r^2)^\uparrow$ に変化し、これが価数変化を伴わない MIT を実現したと主張している。最後に、この電子配置の変化が酸素のフッ素置換による結晶場分裂によって引き起こされたものであると考察している。

第6章は結論と総括であり、本論文で扱った3物質とこれまでに研究されている2物質における知見を総合して、アニオンドープによる MIT を第1章で予想したメカニズムの下にまとめている。

以上のように、本論文は、理論的手法によって実験では得ることの難しい情報を補完し、アニオンドープに伴う MIT のメカニズムについて系統的な知識を構築することに成功している。これらの研究は理学の展開に大きく寄与する成果であり、博士（理学）に値する。なお本論文は複数の研究者との共同研究であるが、論文提出者が主体となっていたものであり、論文提出者の寄与は十分であると判断する。

したがって、博士（理学）の学位を授与できると認める。