

京都大学	博士 (工 学)	氏名	崔 珉碩
論文題目	Defect physics of perovskite oxides by first principles calculations (第一原理計算によるペロブスカイト酸化物の欠陥の物理)		
(論文内容の要旨) 本論文は、ペロブスカイト酸化物中の点欠陥の原子・電子構造やその諸物性における役割を第一原理計算に基づいて考察したものであり、以下の7章で構成される。 第1章は序論であり、研究背景としてペロブスカイト酸化物の電氣的、光学的機能やその応用について概説している。固有点欠陥や不純物の諸物性への影響に焦点を当て、従来研究における未解決な課題を明確にするとともに、ペロブスカイト酸化物における固有点欠陥や不純物の原子・電子構造を精査し、電氣的、光学的機能との関係を考察するという本論文の目的を掲げている。 第2章では、NaTaO_3 中の固有点欠陥およびランタン不純物の原子・電子構造について述べている。全エネルギーから計算された点欠陥の形成エネルギーと電子準位に基づいて、酸化雰囲気下では、アクセプタとなるナトリウムアンチサイト欠陥およびタンタル空孔が支配的な欠陥種であり、還元雰囲気下では、ドナーとなる酸素空孔の形成が容易であることを示した。また、ランタン不純物の占有サイトや電氣的特性への影響を明らかにした。 第3章では、SrTiO_3, BaTiO_3, PbTiO_3 におけるチタンアンチサイト欠陥の役割について論じている。これらのペロブスカイト酸化物の還元雰囲気下における点欠陥種として、酸素空孔や酸素空孔のクラスター、酸素空孔と他種点欠陥との複合欠陥が検討されている。本研究では、SrTiO_3, BaTiO_3, PbTiO_3 において、A サイトから大きくシフトしたチタンアンチサイト欠陥が、還元雰囲気下で酸素空孔と同程度の低い形成エネルギーを有することを示した。また、チタンアンチサイト欠陥は、A サイトからのシフトに起因した局所的な双極子モーメントを持つとともに、バンドギャップ中に局在した電子状態を形成し、これが還元された SrTiO_3, BaTiO_3, PbTiO_3 に特有な電氣的、光学的特性の起源となることを提案している。 第4章では、BaTiO_3 中の酸素空孔について述べている。Ti-3d 状態に対して+U 法による補正を行うことにより、従来の研究に比べて空間的に局在した電子状態の再現性を向上させている。この手法により、酸素空孔の電子状態について詳細な検討を行った結果、空間的に弱く局在した浅いドナー状態が最安定となり、空孔に近接した Ti サイトに局在した電子状態が準安定状態として存在することを示した。これは、EPR 測定の結果に基づいて提案されている局在電子状態と浅いドナーに由来した電氣的特性を同時に説明できるモデルである。			

第 5 章では、 KTaO_3 および NaTaO_3 中の酸素空孔の原子・電子構造について、ハイブリッド密度汎関数法による計算結果に基づいて議論している。これまでに、ペロブスカイト酸化物中の酸素空孔について、密度汎関数法の標準的な近似を用いた計算が多数報告されている。しかし、バンドギャップの過小評価に見られるように電子構造の再現性が悪く、欠陥電子状態の定量的な議論は困難であった。 KTaO_3 および NaTaO_3 においては、Ta-5d 状態が空間的に広がっており、+U 法の適用が容易でない。本研究では、ハイブリッド密度汎関数法に基づいて、 KTaO_3 および NaTaO_3 のバンド構造を高精度に計算するとともに、酸素空孔の電子状態について詳細な検討を行った。その結果、安定な浅いドナー状態に加えて、空孔に近接した Ta サイトに局在した電子状態が、準安定に存在することを示した。

第 6 章では、 SrTiO_3 中の酸素空孔の原子・電子構造について精査した結果をまとめている。 SrTiO_3 中の酸素空孔は非常に浅いドナーとして働き、 n 型および金属的な伝導の起源と考えられている。一方で、空孔の電荷状態によっては、深いドナー準位が形成されることが報告されている。これまでの電子状態計算に基づいた研究では、このような二面性を十分に説明できていなかった。本研究では、立方晶の SrTiO_3 においても、低温での正方晶相に見られるような TiO_6 八面体の回転が空孔近傍で起こる可能性に着目し、空孔近傍の格子緩和と電子状態との関係を調べた。その結果、 TiO_6 八面体の回転により酸素空孔が安定化し、浅いドナー準位とともに深いドナー準位が形成されることを示した。

第 7 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ペロブスカイト酸化物中の点欠陥の原子・電子構造やその諸物性における役割を、第一原理計算に基づいて系統的に考察したものであり、主たる成果は次の通りである。

1. NaTaO_3 中の固有点欠陥およびランタン不純物の原子・電子構造について、詳細な検討を行っている。欠陥の形成エネルギーと電子状態に基づいて、酸化雰囲気下では、アクセプタとなるナトリウムアンチサイト欠陥およびタンタル空孔が支配的な欠陥種であり、還元雰囲気下では、ドナーとなる酸素空孔の形成が容易であることを示した。また、ランタン不純物の占有サイトや電気的特性への影響を明らかにした。
2. SrTiO_3 , BaTiO_3 , PbTiO_3 におけるチタンアンチサイト欠陥の役割を提案した。これらのペロブスカイト酸化物において、通常、還元雰囲気下では酸素空孔が支配的な欠陥種として考慮される。本研究では、A サイトからシフトしたチタンアンチサイト欠陥が、酸素空孔と同程度の低い形成エネルギーを有することを示すと同時に、還元された試料に特有な電気的、光学的特性の起源となることを提案した。
3. 一連のペロブスカイト酸化物における酸素空孔について、高精度な計算を行い、その電子状態を議論した。これまでに、ペロブスカイト酸化物中の酸素空孔について、密度汎関数法の標準的な近似に基づいた計算が多数報告されている。しかし、バンドギャップの過小評価に見られるように電子構造の再現性が悪く、欠陥電子状態の定量的な議論は困難であった。本研究では、+U 法やハイブリッド密度汎関数法に基づいて、ペロブスカイト酸化物のバンド構造を高精度に計算するとともに、酸素空孔の電子状態について詳細な検討を行った。その結果、 BaTiO_3 , KTaO_3 , NaTaO_3 において、空孔に近接した B サイトカチオンに局在した電子状態が、準安定状態として存在することを明らかにした。これは、EPR 測定の結果に基づいて提案されている局在電子状態と浅いドナーに由来した電気的特性を同時に説明できるモデルである。また、 SrTiO_3 中の酸素空孔については、その近傍で特異な格子緩和が起こり、空孔電子状態が定性的に変化することを示した。

以上、本論文は、ペロブスカイト酸化物中の点欠陥の原子・電子構造を系統的に精査したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 23 年 1 月 21 日に論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。