

論文内容の要旨

論文題目： First-Principles Study of Carrier Doping Effects in SrTiO₃

(SrTiO₃ におけるキャリアドーピング効果の第一原理的研究)

氏名 内田 和之

研究の背景（1章の内容）

最近、SrTiO₃ における光誘起現象が その新奇かつ興味深い振舞いから大変な注目を集めている。

- SrTiO₃ の誘電率が、紫外光照射で導入された光キャリアによって極めて大きくなる（巨大誘電効果）。
- TiO₆ 八面体の回転に伴い、SrTiO₃ の光伝導度が2桁の増大を示す。

これらの新奇現象は、光照射によって導入された光キャリアと背景となる SrTiO₃ 結晶格子との間の電子-格子相互作用に 密接に関連しながら現れる。

SrTiO₃ は典型的なペロブスカイト型結晶であり、実験的にも理論的にも非常に精力的に研究されてきた物質である。しかしながら この系にキャリアをドーブした場合の電子-格子相互作用の物理に関しては、未だほとんど調べられていないのが現状であった。

本研究は、SrTiO₃ における新奇な光誘起現象の将来的な理解のための第一歩として、SrTiO₃ における電子-格子相互作用 の最も基本的な側面を第一原理計算の手法を用いて明らかにしたものである。

Table 1: SrTiO₃ におけるキャリアドーピングによる構造不安定性の変調

	TiO ₆ 八面体回転	強誘電不安定性
電子ドーピング	促進	抑制
ホールドーピング	抑制	抑制
電子&ホールドーピング	抑制	抑制

計算手法（2章の内容）

博士論文 第2章においては、研究に用いた第一原理計算の手法を review し、本研究で取り扱った光励起状態を計算するための formalism をも説明している。

SrTiO₃ に内在する構造不安定性のキャリアドーピングによる変調の問題（3章の内容）

ペロブスカイト型結晶 SrTiO₃ は 2重の構造不安定性、すなわち TiO₆ 八面体が回転を起こそうとする不安定性と、強誘電変位を起こそうとする不安定性の両方を備えている。筆者はドーピングしたキャリアが局在する事なく結晶全体に広がっているという仮定の下に、

- 第一原理計算の手法を用いて、SrTiO₃ における電子ドーピング、ホールドーピング、光ドーピング（電子とホールの同時ドーピング）が、これらの構造不安定性を Table 1 にまとめたようにあるいは促進し、あるいは抑制するという計算結果を示した。
- バンド計算の結果、価電子帯の頂上は酸素の 2p 軌道から成り、伝導帯の底はチタンの 3d 軌道から構成されている事から、電子ドーピングはチタンのイオン半径を増大させ正のイオン電荷の絶対値を減少させる事、ホールドーピングは酸素のイオン半径を減少させ負のイオン電荷の絶対値を減少させる事を論じた。
- TiO₆ 八面体回転の回転角は tolerance factor が小さいほど大きい。tolerance factor とはストロンチウムイオンの半径と酸素イオンの半径の和で決まる SrO 面のサイズとチタンイオンの半径と酸素イオンの半径の和で決まる TiO₂ 面のサイズとの比の値である。上で述べたキャリアドーピングに伴うイオン半径の変化を考慮して電子ドーピングは tolerance factor を減少させるので回転を促進する事、ホールドーピングは tolerance factor を増大させるので回転を抑制する事を論じ、TiO₆ 八面体回転におよぼす電子ドーピング効果、ホールドーピング効果の計算結果の背景にある機構を説明した。

- 強誘電不安定性の大小は、強誘電変位に伴って各セルに生じる電気双極子モーメントの大小に依存して決まる。上で述べたキャリアドーピングに伴うイオンの電荷の変化から電子ドーピング、ホールドーピングのいずれの場合も同じ距離だけイオンが変位した時に生じる電気双極子モーメントは小さくなり強誘電変位に伴うエネルギー利得を少なくする。この機構により強誘電不安定性におよぼす電子ドーピング効果、ホールドーピング効果の計算結果を説明した。
- 光ドーピング（電子&ホールドーピング）の計算結果は電子単独のドーピングの結果、ホールだけのドーピングの結果の重ね合わせとして理解できる事を論じ、キャリアドーピング時のイオン半径の変化、イオン電荷の変化に基づく説明が光ドーピングの場合にも成り立つ事を説いた。

筆者の計算結果は、 TiO_6 八面体回転に関しては、キャリアドーピング濃度が実験と同程度の時には TiO_6 八面体回転におよぼすキャリアドーピング効果は観測不可能なほど小さいという意味で実験と一致する結果であると言える。また、強誘電不安定性に関しては、巨大誘電効果を説明するような強誘電不安定性の増大の機構はキャリアが結晶全体に広がっているという仮定をする限り出て来ないという事を示す結果である。

キャリアドーピングによって誘起される Jahn-Teller 歪みの問題 (4章の内容)

SrTiO_3 の Sr をそれよりも一つ価数の大きい Y に置換した YTiO_3 においては、通常のペロブスカイト結晶に比べて Jahn-Teller 歪みと呼ばれる結晶構造の違いが生じている。筆者は 第一原理計算の手法を用いて、

- SrTiO_3 における電子の大量ドーピングが YTiO_3 において知られているのと同様な Jahn-Teller 歪みを引き起こすという計算結果を示した。
- SrTiO_3 における電子ドーピング誘起の Jahn-Teller 歪みは a 型よりも d 型の方が有利であるという計算結果を示した。
- 電子ドーピングによって誘起された格子の Jahn-Teller 歪みに伴って電子系が軌道秩序状態を形成するという計算結果を示した。
- ホールドーピングや光ドーピングはそのドーピング量に関わらずここで論じている Jahn-Teller 歪みを SrTiO_3 中で引き起こす事はできないという計算結果を示した。

ここで論じている Jahn-Teller 歪みの誘起の為には 1 Ti サイトあたり 2 個という極めて高い濃度の電子ドーピング量が必要であるため、この電子ドーピング誘起 Jahn-Teller 歪みはそれよりはるかに小さいドーピング濃度で実現している巨大誘電効果とは無関係であると考えられる。

格子欠陥とキャリアの相互作用の問題（5章の内容）

酸素欠陥は SrTiO₃ における典型的な格子欠陥である。筆者は 孤立した酸素欠陥を例にとり、第一原理計算の手法を用いて SrTiO₃ における格子欠陥とキャリアの相互作用の問題を議論した。

- 過去の、近似として MT 球内で電子密度、ポテンシャルの球対称性を仮定する LMTO-ASA 計算の結果に反し、平面波展開で一電子波動関数を表現するより正確な第一原理計算は構造緩和を経ない孤立酸素欠陥がバンドギャップ中深くに占有電子状態を作る事を見出した。
さらに、平面波展開を用いた計算においても 構造最適化後には、TiO₆ 八面体の回転面内に位置する酸素欠陥はギャップ内に準位を生じることはない事を見出した。
- TiO₆ 八面体の回転面内に位置する酸素欠陥よりも $\sim 3 \times 10^{-4}$ Hartree 程度高エネルギーに位置する TiO₆ 八面体の回転軸上の酸素欠陥（準安定状態）は構造緩和後もバンドギャップ中 約 100meV の深さに 占有電子状態を作り出す事、その波動関数は酸素欠陥の位置に局在している事を見出した。
さらにこの系にホールを導入すると、酸素欠陥に捕らわれていた電子と再結合を起こし、これに伴って酸素欠陥の周りの局所的な構造が変形を起こすとともにギャップ準位がバンドギャップの外、高エネルギー側へ追い出されてしまう事を見出した。

筆者の計算からは、TiO₆ 八面体の回転軸上の酸素欠陥はギャップ内準位を作って 電子を捕らえるため、ここにさらにホールをドープをする前と後では欠陥の周りの局所的な構造が大きく変化する という事が言えるが、巨大誘電効果と酸素欠陥が直接に関係あると考える理由は今の所ない。

結論（6章の内容）

以上に述べた来たように、本研究から筆者は SrTiO₃ にキャリアをドープした場合の電子-格子相互作用の物理について、いくつかの興味深く新しい知見を得ることができた。

今回の研究の範囲では、研究の動機付けとなった巨大誘電効果の最終的な理解にまでは至っていないものの、少なくともキャリアが系全体に広がっているという仮定の下では巨大誘電効果を説明する事は出来ないという事実を明らかにする事ができた。

従って、今後 キャリア局在の問題についてさらに研究を進めて行く事が、誘電率と光伝導が興味深い振舞いを示す という SrTiO₃ に光キャリアを注入した場合に生じる新奇現象の理解の為に極めて重要であると言える。