

## 論文審査の結果の要旨

氏名 内田和之

本論文は6章からなり、第一章は、研究の背景について、第二章は、計算手法について、第三章はキャリア導入による SrTiO<sub>3</sub> の構造不安定化について、第四章は Jahn-Teller 変形について、第五章は、欠陥とキャリアの相互作用について、第六章は結果のまとめについて、書かれている。

ペロブスカイト型結晶を持つ SrTiO<sub>3</sub> は従来から数多くの研究がなされてきたが、最近、巨大誘電効果や光伝導度の増大などの光誘起現象が新奇現象として非常に注目されている。重要な役割を果たすのは電子・格子相互作用であるが、これまで基底状態の研究が専ら行われており、キャリアをドーピングした場合の研究例はない。そこで電子・格子相互作用のドーピング効果をきちんと調べるのが重要な課題になっている。これを第一原理からの大規模計算により解明しようというのが、筆者の研究動機である（第一章）。

この研究を行うため、電子あるいはホール過剰の状態における電子状態計算だけでなく、電子及びホールが同時に導入された励起状態の計算も行えるように、計算手法開発を行った（第二章）。その結果は、東京大学理学部物理学科の研究室を中心に開発している TAPP と呼ばれる計算プログラムパッケージに、新しい機能として追加されている。

SrTiO<sub>3</sub> は基底状態において、TiO<sub>6</sub> 八面体の回転と強誘電変位の二方向に不安定性を持っているが、そのキャリアドーピング効果を調べたのが第三章である。TiO<sub>6</sub> 八面体の回転に関しては、電子（ホール）ドーピングが不安定性を促進（抑制）することを見出し、特に単位胞にホール一個分以上ドーピングした場合には、不安定性がなくなることが示された。この原因は、ドーピングによる有効イオン半径の変化によるもの（幾何学的効果）である。強誘電変位に関しては、電子ドーピングもホールドーピングも不安定性を抑制し、単位胞あたりキャリア一個分以上ドーピングした場合には不安定性が消失することが示された。この原因は、ドーピングにより有効電荷が減少して双極子が小さくなることによる。これら二種類の不安定性に共通して、電子及びホールが同時に導入された場合には、それぞれの効果を重ねあわせた効果が現れることも見出した。これらの結果は、キャリアドーピング相互作用の特徴を明確化したものであり、将来の物質設計上の指針となりうる重要なものであると考えられる。

キャリアドーピングによって Jahn-Teller 歪みも影響を受ける。第四章ではその可能性を調べている。SrTiO<sub>3</sub> の場合、基底状態には Jahn-Teller 歪みはないが、電子ドーピングによりそれが起こりやすくなり、単位胞あたり二電子以上ドーピングすると、(YTiO<sub>3</sub> で見出されているのと同様な) 歪みが生じることが示された。その結果、電子系には軌道秩序が現れる。これに対して、ホールまたは電子・ホール両方をドーピングしたときは、Jahn-Teller 歪みが現れないことが示されている。単位胞に二電子ドーピングするのは、現状では実現可能ではないので、実験の予測という側面は薄いですが、この結果は興味深く、一種の計算機実験としての価値が

高いと考えられる。

格子欠陥（孤立した酸素空孔）とキャリアの相互作用が次の第五章で調べられている。酸素空孔が  $\text{TiO}_6$  八面体の回転面内に導入された場合、もし格子歪がなければ、空孔の周りに局在した状態が現れ、バンドギャップ内に準位を作る。ところが構造最適化すると、大きな格子歪が生じ、ギャップ内の準位は conduction band 内に埋もれ、局在状態はなくなる。これに対して、酸素空孔が  $\text{TiO}_6$  八面体の回転軸上に導入されると、構造緩和後もバンドギャップ中約 100meV の深さに局在準位が形成されることが見いだされた。なお、ホールを導入すると、(クーロン反発の結果準位がギャップ中のより深いところに形成されると単純には予想されるが)、ホールドープ後に起こる大きな歪のため準位は逆に上昇し、conduction band 内に埋もれ、局在状態はなくなる。

第六章では、第三章から第五章までの計算結果と巨大誘電効果や光伝導度の増大などの光誘起現象との関係が議論されている。第三章と第四章では、キャリアが結晶全体に広がっている範囲内のキャリア・格子相互作用が調べられたが、調べた範囲内では、実験を説明するような程相互作用の大きさが大きくないことがわかった。すなわち、キャリア導入により何らかの局在化が起こらないと巨大効果が現れないことが推測できる。これは、理論モデルを立てる上での重要な指針となるものと評価できる。第五章では、局在化の一例として酸素空孔が研究されたが、この結果から、実験を説明するためには、他の局在化の要因を考えるべきことが結論付けられる。

なお、本論文第三章の研究は、指導教官の常行真司氏と東芝の清水達雄氏との共同研究であるが、論文提出者が主体となって計算および結果の考察を行ったもので、論文提出者の寄与が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。