

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	第一原理格子動力学に基づいたペロブスカイトの構造歪みの研究
Title(English)	First-principles lattice-dynamics study of structural distortions in perovskites
著者(和文)	望月泰英
Author(English)	Yasuhide Mochizuki
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11954号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大場 史康,東 正樹,片瀬 貴義,熊谷 悠,平松 秀典
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11954号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (工学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	望月 泰英		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 大場 史康
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters )

ペロブスカイトと呼ばれる物質群は、強誘電性や強磁性、金属絶縁体転移など、興味深い物性を有する上、元素置換や歪み、ヘテロ接合などにより物性制御が可能である。近年は特に高価で希少な遷移金属(Ru, Rh, Re, Os, Ir など)を含んだペロブスカイト酸化物の研究が盛んである。本研究では、安価で豊富な元素を用いた材料の可能性を見出すため、単純ペロブスカイト酸化物に限らず、比較的未開拓な層状ペロブスカイト酸化物及びアンチペロブスカイトに焦点を当てた。第一原理格子動力学に基づき、そのエピタキシャル歪み(面内歪み)下における安定構造探索を経た物性変化の予測及び未報告物質の安定構造探索を行った。

1965年にP. W. Andersonにより、中心対称性が破られた金属、いわば、“強誘電体的”金属やポーラー金属の存在可能性が示されて以降、NdNiO<sub>3</sub> 薄膜が近年ポーラー金属として報告され、新しい物理に注目が集まっている。安価なNiが重要な元素と考え、金属層状ペロブスカイトLa<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub>O<sub>7</sub>に八面体回転歪みX<sub>3</sub><sup>-</sup>とX<sub>2</sub><sup>+</sup>を用いて中心対称性を破る材料設計を企て、理論検討した。その結果、予想に反して面内圧縮歪みによって呼吸歪みX<sub>2</sub>が誘発され、金属から絶縁体へ転移する結果が得られた。Ni 3dの強い電子相関と呼吸歪みX<sub>2</sub>の協奏によってフェルミ面のネスティングが生じ、パイエルス機構で金属絶縁体転移が生じることを明らかにした。

Ni酸化物では、3d電子の強い相関が金属絶縁体転移の起源であるため、Ni 3dの軌道の重なりをより強化し、金属性を上昇させる材料設計方針から、アンチペロブスカイトMgCNi<sub>3</sub>に注目し、面内歪み下における基底状態構造を探索した。その結果、中心対称性を有する金属MgCNi<sub>3</sub>に、面内圧縮歪み印加により、虚数振動フォノンモードΓ<sub>3</sub>が現れることで中心対称性が破れ、ポーラー金属に構造相転移することを理論予測した。ポーラーな構造歪みΓ<sub>3</sub>の安定性の鍵を握るクーロン相互作用が自由電子によって遮蔽されるため、ポーラー金属の実現は極めて困難とされてきた中、本研究結果は大変意外であった。CNi<sub>6</sub>八面体のCとNiの化学結合変化を解析することで、フェルミレベルより下の準位で、ポーラーな構造歪みが結合性軌道を増強かつ形成することで、ポーラー金属相が安定化することを見出した。

八面体回転歪みX<sub>3</sub><sup>-</sup>とX<sub>2</sub><sup>+</sup>による弱強誘電体Li<sub>2</sub>SrNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>を対象に、NbをTaに置換すると、強誘電体-常誘電体相転移が抑制されることを基底状態構造探索から理論予測した。化学結合解析によって、Li<sub>2</sub>SrNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>におけるTa置換、もしくは強誘電体相転移に伴う原子変位が、価電子帯中のNb 4d-O 2pのπ結合を強化させ、構造が安定化する機構を明らかにした。また、SrをCaに置換すると、八面体回転歪みが増強され、強誘電相構造が安定化し、強誘電体-常誘電体相転移の温度が上昇することを予測した。精緻な理論検討により、Li<sub>2</sub>SrNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>ではハイブリッド・インプロパー強誘電体のような機構と二次的ヤーンテラー機構が共存することを見出した。

一般的にアンチペロブスカイトは金属で、構造歪みのない結晶構造を有する中、半導体M<sub>3</sub>XN (M = Mg, Ca, Sr, Ba; X = P, As, Sb, Bi)の幾つかが八面体回転歪みを有し、構造歪みの発生機構、化学的傾向や諸物性が未解明であったため、理論検討した。その結果、八面体回転歪みにより、マーデルングエネルギーが減少し、結晶系が安定化する機構を見出した。更に、M<sub>3</sub>XNの相安定性や八面体回転歪み振幅がトレランスファクターにより記述できること、バンドギャップが0.54から2.35 eVであること、電子・正孔有効質量がそれぞれ0.16から1.17、0.09から1.39であること、Mg系とM' (M' = Ca, Sr, Ba)系の電子構造がp-pとd-p相互作用によって形成することを明らかにした。合成未報告のMg<sub>3</sub>PN及びSr<sub>3</sub>PNにおいて直接バンドギャップがそれぞれ2.35及び1.74 eVで、その光吸収係数がGaAs及びCdTeに匹敵し、緑色・赤色の光吸収・発光体への応用可能性を理論予測した。

以上の結果に基づいて、(1)ポーラーな構造歪は長距離の静電相互作用だけでなく、結合性軌道の増強によっても生じること、(2)電子構造(オービタル間の相互作用)の種類によらずトレランスファクターが小さい物質は八面体回転歪を有する傾向にあること、(3)二次的ヤーンテラー機構が層状ペロブスカイトにも現れること、(4)アンチペロブスカイトでは自由電子によってマーデルングポテンシャルが遮蔽されるため、八面体回転歪を有しないこと、(5)八面体回転歪はバンドギャップを常に増大させるわけではないことを示した。

備考：論文要旨は、和文2000字と英文300語を1部ずつ提出するか、もしくは英文800語を1部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of (工学)
学生氏名： Student's Name	望月 泰英		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 大場 史康
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

### 要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

Based on first-principles lattice-dynamics calculations, we searched for the physical properties under epitaxial strain and previously unreported materials in comparatively unexplored perovskites. As a result, we theoretically predicted the followings: (i) the compressive-strain-induced metal-insulator transition in  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ , (ii) the compressive-strain-induced polar-metal phase of  $\text{MgCNi}_3$ , (iii) the phase transition mechanism of  $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$ , and (iv) the ground-state structures for four previously unreported antiperovskite semiconductors ( $\text{Mg}_3\text{PN}$ ,  $\text{Sr}_3\text{PN}$ ,  $\text{Ba}_3\text{PN}$ , and  $\text{Mg}_3\text{BiN}$ ) through a systematic study of  $M_3\text{AN}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$ ).

In-plane compressive strain was found to induce breathing distortion  $X_2^-$  in  $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ , resulting in the metal-to-insulator transition. It was elucidated that Fermi-surface nesting, which is triggered by the coupling of strong electron correlation in Ni  $3d$  and breathing distortion  $X_2^-$ , gives rise to the metal-insulator transition with the Peierls mechanism.

My calculations predicted that  $\text{MgCNi}_3$  becomes a polar metal under compressive strain of -4.5% to -2.8%, which is generated by the softmode  $\Gamma_3^-$ . The chemical bonding analyses have elucidated that the strain-induced nonpolar-to-polar phase transition of  $\text{MgCNi}_3$  is accompanied by enhanced hybridization between C and Ni, and the creation of bonding states at a few eV below the Fermi level.

My theoretical study of  $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$  has clarified that (1) the weak-ferroelectric phase transition originates from the zone-boundary  $Y_2^-$  softmode; (2) Ta substitution in  $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$  stabilizes the paraelectric phase; (3) the  $Y_2^-$  mode enhances the  $\pi$ -bonding states of Nb- $O$ , indicating that the origin of the phase transition is a second-order Jahn-Teller effect; and (4) Ca substitution in  $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$  enlarges the octahedral rotational distortions and stabilizes the ferroelectric phase, indicating that the phase transition is triggered by a hybrid improper ferroelectric mechanism.

My study of  $M_3\text{AN}$  elucidated that (1) the octahedral rotational distortions in  $M_3\text{AN}$  reduce their Madelung energy and stabilize the system, the phenomenon of which is not common in conventional perovskites; (2) the degrees of phase stability and octahedral-rotational-distortions amplitude can be described by the tolerance factor; (3) their bandgaps are 0.54 to 2.35 eV; (4) their effective masses for electrons and holes are 0.16 to 1.17 and 0.09 to 1.39, respectively; (5) the electronic structures of  $\text{Mg}_3\text{AN}$  and  $M_3\text{AN}$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) are respectively created by  $p$ - $p$  and  $d$ - $p$  interactions; (6) the previously unreported  $\text{Mg}_3\text{PN}$  and  $\text{Sr}_3\text{PN}$  have direct bandgaps of 2.35 and 1.74 eV; and (7) their absorption coefficients are comparable to those of GaAs and CdTe.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note: Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).