

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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	望月 泰英	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	大場 史康	教授	平松 秀典	准教授
	審査員	東 正樹	教授		
		片瀬 貴義	准教授		
	熊谷 悠	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、“First-principles lattice-dynamics study of structural distortions in perovskites (第一原理格子力学に基づいたペロブスカイトの構造歪みの研究)”と題して Chapter 1 から Chapter 6 の全 6 章から構成され、英文で執筆されている。

Chapter 1 “General introduction” では、ペロブスカイト構造を有する物質群の歴史や重要な発見等を整理した上で、構造歪みと物性の相関について紹介している。また、本研究の意義と目的を記述している。

Chapter 2 “Computational methods” では、理論的背景として量子化学と密度汎関数理論の基礎を整理し、記述している。また、第一原理格子力学計算による基底状態構造探索の手法並びに計算条件について記述している。

Chapter 3 “Strain-induced physical-property changes” では、中心対称性が破られた金属であるポーラー金属の理論的探索を行っている。層状ペロブスカイト $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ において、面内歪み下での八面体回転歪みにより中心対称性が破れる可能性を理論的に検討した結果、面内圧縮歪みによって呼吸歪みが誘発され、金属から絶縁体へ転移する結果を得ている。この際、Ni 3d の強い電子相関と呼吸歪み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提案している。さらに、Ni 3d 軌道の重なりが増強により金属的な電子状態が安定化される可能性を検討するため、アンチペロブスカイトである MgCNi_3 に注目し、面内歪み下における基底状態構造を探索している。その結果、面内圧縮歪みの印加により中心対称性が破れ、 MgCNi_3 がポーラー金属相に転移することを理論予測している。また、 MgCNi_3 におけるポーラーな構造歪みが結合性軌道を増強することで、ポーラー金属相が安定化することを提案している。

Chapter 4 “Quantum paraelectric and enhanced ferroelectric materials” では、八面体回転歪みによる弱強誘電体 $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$ 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の結果に基づいて理論予測している。化学結合状態の解析によって、 $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$ 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 結合を強化し、構造が安定化する機構を提案している。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ている。さらに、 $\text{Li}_2\text{SrNb}_2\text{O}_7$ において、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提案している。

Chapter 5 “Light absorbers and emitters” では、多くの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持つものに対して、バンドギャップを有する $M_3\text{XN}$ ($M = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$; $X = \text{P, As, Sb, Bi}$) 物質群において八面体回転歪みを内包する物質が存在することに注目している。その構造歪みの発生機構や化学的傾向および基礎物性を明らかにするため、理論的検討を行った結果、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、結晶が安定化する機構を提案している。さらに、 $M_3\text{XN}$ の相安定性や八面体回転歪みの振幅がトレランスファクターにより記述できること、Mg 系と M' ($M' = \text{Ca, Sr, Ba}$) 系のバンドギャップ近傍の電子状態がそれぞれ主に $p-p$ と $d-p$ 相互作用によって形成されることを明らかにしている。また、 Mg_3PN および Sr_3PN について、理論予測された電子・光学物性の観点から、可視光域の吸光・発光体への応用可能性を示している。

Chapter 6 “General conclusion” では、本研究を総括している。

以上を要するに、本論文では層状ペロブスカイトおよびアンチペロブスカイトの電子構造・化学結合状態を構造歪みとの相関の観点から俯瞰的に理解し、物質設計・探索の指針構築に関する重要な知見を得ている。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。