

(論文内容の要旨)

本論文は、強誘電材料のナノ構造体について、力学特性と強誘電特性の競合効果（マルチフィジックス特性）や形状・内部組織がそれらに及ぼす影響を明らかにすることを目的に、原子・電子シミュレーションを用いた詳細な解析を行った結果をまとめたものであって、7章からなっている。

第1章は緒論であり、強誘電体の基本的性質について言及した後、機械的変形と物性（強誘電性）の競合効果、すなわちマルチフィジックス特性の重要性をいくつかの例を踏まえて述べている。同時に、ナノメートルオーダーの構造を巨視的形狀と微視的内部組織の二つの観点からとらえ、それぞれの典型的な構造としてナノ薄膜、ナノワイヤ、分域壁を研究対象に設定している。また、本研究で用いている原子・電子シミュレーション法の第一原理計算について概説するとともに、マルチスケールな取り組みに必要な不可欠な経験的ポテンシャルを用いた方法、大規模な原子構造体の不安定性の解析方法についての重要性について述べている。

第2章では、表面効果が大きい2次元構造体であるナノ薄膜の原子構造について検討するため、(001)表面で構成されたペロブスカイト結晶 PbTiO_3 薄膜に対する第一原理計算を行い、表面近傍に現れる原子・電子構造を明らかにするとともに、その強誘電特性の助長・抑制について解析している。その結果、薄膜の強誘電特性は表面終端となる原子層に大きく依存することを明らかにしている。また、表面再構成が生じることで分極構造が乱され、強誘電特性が低減することを示している。さらに、引張りおよび圧縮を負荷すると、分極の方向が回転するとともに、その強度が変化することを定量的に示している。

第3章では、エッジの効果を調べるため、第一原理解析を用い1次元構造体である(100)/(010)表面を有する PbTiO_3 ナノワイヤの原子構造について検討している。その結果、 PbO 面を終端とするエッジ近傍において非常に高い強誘電特性が現れることを明らかにしている。一方、 TiO_2 終端エッジを有するナノワイヤでは抑制され、あるサイズ以下のナノワイヤでは強誘電特性が消失する。しかし、引張りひずみを負荷することで、強誘電特性が回復することを示している。

第4章では、第一原理計算を用い、強誘電体特有の微視組織である分域壁の原子・電子構造ならびにせん断負荷に対するドメインスイッチングについて検討している。その結果、無負荷では分極方向は分域壁を中心とする幅 1.2 nm 程度の微小領域で遷移していることを明らかにしている。また、中心部において Pb-O ならびに Ti-O ボンド繋ぎが変わることを示している。さらに、せん断変形解析によってドメインスイッチング発生の臨界せん断応力は 152 MPa であること、変形が進行するにしたがって Pb-O ボンドが隣接する同サイトに繋ぎ替わることを示している。

第5章では、強誘電材料 PbTiO_3 の大規模解析を効率的に行うため、第一

原理解析結果を再現できる経験的ポテンシャルを Shell model の枠組みに基づいて構築している。構築した Shell model ポテンシャルは PbTiO_3 バルクの結晶構造、強誘電特性、弾性特性だけでなく、構造相転移に密接に関係するフォノン分散関係を高い精度で再現することを明らかにしている。さらに、高ひずみ状態ならびに表面・分域壁構造への適用性を第 2 章、第 4 章の結果に基づいて検証しており、いずれも高い信頼性を有することを示している。

第 6 章では、複雑な構造体のボンド組み換えに対する力学的臨界条件を明らかにするため、大規模構造体の不安定特性を効率的に解析する手法を提案するとともに、その有効性を検証している。一次要素を用いた不安定性解析の定式化に成功しており、き裂を有する 2 次元原子構造体にこれを適用し、従来の手法と比較・検討することで、提案手法の妥当性・有効性を示している。

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、強誘電材料のナノ構造体について、力学特性と強誘電特性の競合効果（マルチフィジックス特性）と形状・内部組織がそれらに及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、原子・電子シミュレーションを行った結果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1) 表面効果が大きい2次元構造体であるナノ薄膜の原子構造について検討するため、(001)表面で構成されたペロブスカイト結晶 PbTiO_3 薄膜に対する第一原理計算を行い、表面近傍に現れる原子・電子構造を明らかにするとともに、その強誘電特性の助長・抑制について解析している。また、バルク材では引張りおよび圧縮を負荷すると分極の方向が回転するとともに、その強度が変化することを定量的に示している。一方、ナノ薄膜に負荷すると、表面近傍においてバルク材とは異なる変化を示すことを明らかにしている。

2) エッジの効果を調べるため、1次元構造体である(100)/(010)表面を有する PbTiO_3 ナノワイヤの原子構造について検討している。その結果、エッジ近傍において非常に高い強誘電特性が現れることを明らかにしている。

3) 結晶内で分極方向が変化する分域壁が負荷により移動することに着目し、 90° 分域壁のせん断変形によるスイッチングの第一原理シミュレーションを行っている。これにより、スイッチングにおけるボンド組み換え過程の詳細や臨界強度を明らかにしている。

4) 強誘電材料 PbTiO_3 の大規模解析を効率的に行うため、第一原理解析結果を再現できる Shell model ポテンシャルの開発を行っている。最適化によって、バルク材料のみならず表面や分域壁の構造を再現できるポテンシャルを提案している。

5) 複雑な構造体のボンド組み換えに対する力学的臨界条件を明らかにするため、大規模構造体の不安定特性を効率的に解析する手法を提案するとともに、その有効性を検証している。

以上、要するに本論文は、ナノ構造を有する強誘電体のマルチフィジックス特性を原子・電子論に基づき検討するとともに、その原子シミュレーション方法について新たな提案をしたものであり、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20年8月13日、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。