

京都大学	博士（工学）	氏名	王 晓 媛
論文題目	First-principles study on ferroelectricity and its coupling with mechanical deformation of nano-structured PbTiO ₃ (PbTiO ₃ ナノ構造体の強誘電特性とその機械的変形とのカップリングに関する第一原理研究)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、ペロブスカイト型酸化物 PbTiO₃ のナノ構造体の強誘電特性およびその変形とのカップリング特性を第一原理シミュレーションに基づいて研究した結果をまとめたものであって、6 章からなっている。 第 1 章は緒論であり、ペロブスカイト型酸化物による微小デバイスや微小機械の機能発現、ナノ構造体製作技術の発展、強誘電特性の基礎、それに及ぼす材料表面や内部組織等の構造の影響について説明している。また、ペロブスカイト型酸化物の一種である PbTiO₃ の特徴を解説している。さらに、機械的特性と強誘電特性のカップリング（マルチフィジックス特性）について説明するとともに、量子力学に基づいて材料特性を計算機シミュレーションより解析する方法を示し、本研究の目的と位置づけを明らかにしている。 第 2 章では、[100]方向の分極を有する(001)表面上のステップ((100)と(001)面で構成)について解析を行っている。なお、PbTiO₃の表面は PbO 終端と TiO₂ 終端のふたつの構造が考えられ、さらに、ステップも分極方向によって 2 種類（A 型と B 型）が存在する。ここでは、これらすべての組合せについて計算機シミュレーションを行っている。すべての場合において、上部テラスでは[100]分極が抑制され、[001]分極が現れる。これは、ステップ近傍に分極の回転が存在することを示しており、配位数の変化に起因した電子の再配置によって Pb-O ボンドの強さが変化するためであることを明らかにしている。ただし、分極方向によって（A 型と B 型）回転の程度が異なるなど、分極方向や表面終端によって定量的には結果に相違がある。一方、下部テラスは終端構造によって相違がある。また、近接する 2 つのステップ間の相互作用（A 型-A 型、B 型-B 型、A 型-B 型）についても検討し、A 型-A 型と B 型-B 型のステップ間においては相互作用が小さいのに対して、A 型-B 型のステップ間においてはステップ間隔が短い場合に分極が大きく抑制される相互作用が現れることを明らかにしている。 第 3 章では、単層壁で構成されるナノ・チューブの強誘電性について計算機シミュレーションを行っている。まず、特定の曲率で安定なナノ・チューブが存在することを明らかにしている。平坦薄膜ではある厚さ以下では分極が発現しない下限界が存在することが知られているが、解析結果よりその下限界以下の壁厚においてもチューブ形状では分極が発現することを発見している。すなわち、強誘電性発現の下限界厚さは存在しないことを示している。チューブ形状では、チューブ壁に丸みを与えるために内側に圧縮ひずみが生じる。これによって、通常の強誘電相 (FE 相) とは異なる酸素原子の配置パターンが回転した Antiferrodistortive 相 (AFD 相) が現れることを明			

らかにしている。ナノ・チューブに特有の強誘電特性は、この FE 相と AFD 相のカップリングに起因していることを解明しており、ナノ・チューブにおける強誘電特性が従来のマクロ材とは異なる機構によって発現していることを解明している。さらに、軸方向ひずみによって、ナノスケール強誘電体特有の渦状の分極構造を含む複雑な相変化が生じることを明らかにしている。

第 4 章では、 $\Sigma 5(001)$ 整合ねじり粒界部の原子・電子構造をシミュレーションするとともに、その強誘電特性について解析している。まず、Pb-O および O-O 原子対に対する整合格子 (Coincident-Site-Lattice) の粒界構造が安定であり、その粒界エネルギーが 1.499J/m^2 であることを示している。つぎに、粒界部では粒界面の垂直方向に直線的な特有の自発分極が生じ、高い強誘電特性を発現することを明らかにしている。また、粒界面には格子のねじれによって引き起こされる原子の面内変位が生じ、これが通常の直線的な自発分極以外に閉塞的な渦状分極を発生させることを解明している。すなわち、直線状分極と渦状分極が共存する。とくに、粒界部では、Pb-O ボンドが強固になることによって、前者が顕著になることを指摘している。一方、粒界面に垂直な引張りひずみが分極特性に複雑な影響を及ぼすことを明らかにしている。引張りひずみは直線的な分極 (PbO 層および TiO_2 層) を増加させるが、粒界部 TiO_2 層の渦状分極を減少させる。あるひずみ以上では TiO_2 層の渦状分極が消失する。ところが、同じ引張りひずみが PbO 層の渦状分極を強めることを解明している。

第 5 章では、 $[010]$ 方向分極を有する 180° 分極界面と (001) 表面が会合する部分の原子・電子構造の計算機シミュレーションを行い、その強誘電特性について解析している。その結果、表面近くにおいても分極界面周辺の分極状態はバルク中の界面周辺のそれと大きな差異はないことを明らかにしている。すなわち、表面と分極界面の相互作用は弱く、その影響部は会合部の局所的なセルに限定されている。一方、会合部のセルでは分極に回転があり、その相互作用が無視できない程度に大きいことを解明している。すなわち、会合部では酸素原子の回転による Antiferrodistortive (AFD) 変位が生じて、通常の Ferroelectric (FE) 変位と共存している。また、この共存が表面と粒界の会合構造の安定をもたらしていることを明らかにしている。さらに、引張りひずみは、会合部近傍の強誘電性を強めるとともに AFD 変位を抑制する効果を有することを解明している。

第 6 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。

氏 名	王 晓 媛
-----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ペロブスカイト型酸化物 PbTiO_3 のナノ構造体の強誘電特性およびその変形とのカップリング特性を第一原理シミュレーションに基づいて研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下のとおりである。

1) ステップを有する(001)表面において、ステップ垂直方向の表面に沿った分極が生じる場合について検討している。ステップの上部テラスでは分極が抑制され、表面に垂直な方向への分極の回転が現れる。これらは、配位数の変化に起因した電子の再配置によって PbO ボンドの強さが変化するためであることを解明している。また、近接する2つのステップの相互作用についても検討し、分極をさらに抑制する場合があることを明らかにしている。

2) 単層壁で構成されるナノ・チューブの存在可能性を示すとともに、その強誘電特性を解析している。平坦薄膜の分極発現下限厚さ以下の壁厚さにおいても、チューブ形状では分極が発現し、下限厚さは存在しないことを見出している。これは、チューブ形状に起因した Antiferrodistortive (AFD) と呼ばれる相が共存することにより、マクロ材とは異なる強誘電特性発現機構を有するためである。また、軸方向引張りひずみによって強誘電性がさらに増すのみならず、分極回転を伴う多様な相転移現象が生じることを明らかにしている。

3) $\Sigma 5$ (001)ねじり粒界の原子・電子構造を解析し、Coincident-Site-Latticeの粒界構造が安定であることを示している。また、粒界部における強誘電特性を評価し、通常の直線的な自発分極のみならず、ナノスケール特有の閉塞的な渦状分極が共存することを明らかにしている。さらに、引張りひずみによって、直線的分極が増加するのに対し、渦状分極が減少する傾向があることを示している。

4) 180° 分極界面が(001)表面と会合する部分近傍の強誘電特性について解析を行っている。両者の相互作用は弱く、その影響部は会合部の局所的なセルに限定されていることを明らかにしている。一方、局部では分極に回転があることを解明している。

以上、要するに本論文は、ナノメートル・スケールの PbTiO_3 の強誘電特性の形状依存性および機械的負荷によるその変化を明らかにしたものであり、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24年8月9日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。