

## 審査の結果の要旨

氏名 笠松 秀輔

近年、マテリアルのナノスケール構造制御の技術が進歩するのに伴い、異種マテリアル界面近傍における物性の変調が様々なデバイスの性能に及ぼす影響への関心が高まっている。既に界面近傍での様々な物性変調が報告されているが、物性変調のメカニズムやその制御可能性については、十分明らかにされたとは言い難い。本論文は、第一原理計算をはじめとする計算材料学的手法を用い、酸化物 - 金属界面を中心に、異相界面における誘電物性等の変調メカニズムやそのマテリアル依存性を解析し、電子デバイスや電池等の特性を向上させるための設計指針を得ることを目指したものである。本論文は7章からなる。

第1章は緒言であり、異相界面における物性変調に関するこれまでの研究を概観している。特に、燃料電池やリチウムイオン電池におけるイオン輸送および電子デバイスにおける誘電応答に関して異相界面近傍のナノスケール領域における顕著な物性変調が既に報告されていること、しかし実験データ間や計算結果と実験との間に不一致があること等のためにまだその理解は十分とは言えないことを指摘して、本研究の目的を明確にした。

第2章では、本研究の計算手法である密度汎関数法について概説している。密度汎関数法の考え方とその基本方程式であるコーン・シャム方程式について述べた後、交換相関ポテンシャルに対する密度勾配近似、波動関数の平面波展開、および擬ポテンシャル法など、本研究の計算に使用する近似や計算法について概略を述べている。

第3章では、金属 - 酸化物界面において生じるイオンキャリアの空間電荷層について解析している。第一原理計算で得られるデータを基に、イオンキャリアの生成と局所ポテンシャルの関係を考慮する連続体モデルを構築し、酸化物としてはイットリア安定化ジルコニウムを具体的な対象として、酸素分圧、温度、および界面の価電子帯オフセットへの空間電荷層分布の依存性を調べた。酸化雰囲気、かつ価電子帯オフセットが大きいほど界面近傍で酸素空孔濃度が減少し、還元雰囲気、かつ価電子帯オフセットが小さいほど逆の傾向を示すことを明らかにした。また、空間電荷層は界面から 1 nm 程度の領域に生じるという結果を得たことから、原子層の離散性を陽に考慮した平行薄板モデルを構築し、これを用いた計算も行った。連続体モデルとほぼ同じ結果が得られたことから、本研究の第一原理計算データに基づく連続体モデル計算の妥当性を確認できた。

第4章では、ナノサイズのキャパシタ構造（金属/絶縁体/金属構造）に電圧を印加した状況を第一原理計算によって考慮するために本研究で新たに開発した軌道分離法と、その有用性を確認するために行った計算の結果を述べている。この方法では、フェルミ準位近傍のコーン・シャム軌道を波動関数分布によって2つの金属電極のいずれかに振り分ける。そして、2つの電極に異なるフェルミ準位を与えることにより、電極間にバイアス電圧が

印加された状況の第一原理計算を行うことができる。Au/真空/Au、Au/MgO/Au キャパシタについて妥当なキャパシタンス値が得られることを示すと共に、後者では界面近傍での局所誘電率の変調を解析できることも示した。さらに単層グラフェン/真空/単層グラフェンキャパシタについて解析し、グラフェンに特徴的な線形バンド分散からくる量子キャパシタンスに由来するバイアス電圧依存性を再現できることを示した。

第5章では、high-k 材料と金属との界面近傍の誘電応答を調べた結果を述べている。特に、high-k/金属界面の誘電応答特性はバルクに比べて大きく劣ることが知られているのに対し、強誘電体において発現しうる負のキャパシタンスを用いてこれを補う可能性を示した。軌道分離法を用いた計算により、まず SrRuO<sub>3</sub>/StTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> 構造において、先行理論研究で指摘された界面近傍での局所誘電率の顕著な低下を再現できることを示した後、SrRuO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> 構造で BaTiO<sub>3</sub> の層厚が十分薄い場合には負のキャパシタンスが発現することを示した。さらに、SrRuO<sub>3</sub>/BaTiO<sub>3</sub>/StTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> 構造において、膜厚が SrRuO<sub>3</sub>/StTiO<sub>3</sub>/SrRuO<sub>3</sub> 構造より厚くなるにもかかわらずキャパシタンスが大きくなること、すなわち負のキャパシタンスによって界面効果を補填できることを示した。

第6章では、強誘電体の自発分極に対するドメイン形成の影響について、第一原理計算により解析している。PbTiO<sub>3</sub> と BaTiO<sub>3</sub> の2種類の強誘電体について計算し、分極方向が180度反転したドメイン構造が PbTiO<sub>3</sub> において BaTiO<sub>3</sub> よりも形成されやすいこと、BaTiO<sub>3</sub> においてはドメイン構造が形成された場合にも分極の大きさがバルクよりずっと小さくなることを示した。これらは絶対零度での計算であり、またドメインサイズについては少数のケースを調べたのみであるので、実験結果との定量的な比較は難しい。しかし、マテリアルによって振舞いに顕著な違いがあることを示した点、および BaTiO<sub>3</sub> に関する結果は第5章に述べた負のキャパシタンスによる界面効果の補填がドメイン構造形成の可能性を考慮しても実現しうることを示唆している点で興味深い。

第7章は総括である。

以上のように、本論文は、異相界面近傍のナノスケール領域における物性変調を理論計算により解析した。界面近傍のイオンキャリアの空間電荷層の挙動とその酸素分圧およびバンドオフセットへの依存性を明らかにすると共に、誘電特性解析に関して新たな計算方法を開発し、それを用いてマテリアルおよび積層構造による分極挙動の変化を明らかにして、ナノスケール電気特性を理解する上で有用な知見を得た。よって本論文のナノスケール電子物性学、計算マテリアル工学への寄与は大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。