

論文の内容の要旨

論文題目 荷重を受ける 1次元ナノ構造体の機械的・機能的不安定性に関する原子論的研究

氏 名 佐藤 誠修

1. 緒論

ナノ構造とは構造や組織がナノメートルサイズで制御された構造体である。近年の MEMS / NEMS (Micro / Nano Electro Mechanical System) 技術の発展に伴い、ナノ構造を利用した高機能・高性能 NEMS デバイスの作成が期待されている。特にナノチューブやナノワイヤといった一次元ナノ構造は自重の支持や空中への懸架、振動子などの機械的デバイスに利用されるほか、座屈変形を利用した新規 NEMS [1]が考案されるなど、利用するうえで機能的特性だけでなく機械的特性への理解が重要となる。

構造の不安定性は構造の機械的特性の基礎的な問題として位置づけられる。一次元ナノ構造はそのサイズの小ささと単結晶性から局所的な不安定変形の発生が直ちに構造全体の変形・破壊に直結しうるため、座屈変形だけではなく、通常マクロスケールでは問題とならない結晶構造の破壊や内部の転位の移動、結晶構造の相転移も構造不安定変形の一つとして取り扱う必要がある。さらに、マルチフィジックス問題も一次元ナノ構造の機能性に関わる重要な問題であるが、そのうちいくつかは構造の安定性問題としてとらえることができる。したがって一次元ナノ構造では様々な不安定変形の発生クライテリオン・変形メカニズムを原子レベルで検証する必要がある。

原子レベルの構造不安定のメカニズムを詳細に検討する方法として分子動力学法 (Molecular Dynamics; MD) があり広く用いられているが、分子動力学解析だけでは構造の不安定性を厳密に評価することは難しい。原子レベルで構造の不安定性を評価する手法として格子不安定性解析 (Born クライテリオン [2]) や Van Vliet らの Λ クライテリオン [3]があるが、これらの手法は理想結晶に対するエネルギー平衡論に基づくため任意の構造への適用は難しい。また、Yashiro らは局所格子不安定性解析 [4]によって不均質構造における変形・破壊条件を検討しているが、その条件を厳密に特定することは難しく、統計的な取扱いが必要である。一方、Umeno らの原子構造不安定解析 (Atomistic Structural Instability; ASI 解析) [5]は任意の構造に対して厳密に構造の不安定性を評価でき、さらにマルチフィジックスな不安定現象も取り扱うことができる。

本研究の目的は一次元ナノ構造に対し荷重を负荷した場合の不安定現象について ASI 法を用いて原子論的観点から議論し、一次元ナノ構造の機械的・機能的定性についての理解を深めることである。本研究では

カーボンナノチューブ (CNT) の座屈解析, 炭化ケイ素 (SiC) ナノワイヤの破壊解析, チタン酸鉛 (PTO) ナノワイヤの分極相転移解析を実施した.

2. 原子モデルシミュレーション手法

2.1 概要

本研究では原子モデルの不安定性解析に MD と ASI 解析を用いた. ASI 解析は他の不安定性解析と比べ, 対象とする構造の任意性と安定性評価の厳密性, 考慮することのできる自由度の拡張性という点で優れている. また, ポテンシャルフィッティングのリファレンスデータを得る際には密度汎関数理論 (Density Functional Theory; DFT) に基づく第一原理計算を, 構造の電子状態を解析する際には DFT に基づく強結合近似計算 (Density Functional based Tight-Binding; DFTB [6]) を用いた.

2.2 原子構造不安定解析 (ASI 解析)

ASI 解析は構造の全自由度 $\mathbf{R} = (R_1, R_2, \dots, R_M)$ に対するエネルギー U の二階微分を要素とするヘッシアンの固有値問題

$$A\mathbf{p}_i = \eta_i\mathbf{p}_i$$

$$A = \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 U}{\partial R_1 \partial R_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial R_1 \partial R_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial R_1 \partial R_M} \\ \frac{\partial^2 U}{\partial R_2 \partial R_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial R_2 \partial R_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial R_2 \partial R_M} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 U}{\partial R_M \partial R_1} & \frac{\partial^2 U}{\partial R_M \partial R_2} & \cdots & \frac{\partial^2 U}{\partial R_M \partial R_M} \end{bmatrix}$$

を解くことによって構造の安定性を評価する. ここで A はヘッシアン, η_i は小さいほうから i 番目の固有値, \mathbf{p}_i は η_i に対応する固有ベクトルである. 最小固有値 η_1 が正ならば系は安定, 負ならば系は不安定であり \mathbf{p}_1 方向に不安定変形を開始する. ASI 法は任意の構造に対し厳密に構造安定性を評価できる.

3. 圧縮を受けるカーボンナノチューブの機械的・機能的不安定性

CNT の座屈変形のメカニズムを解明することを目的として, 古典分子動力学法を用いた圧縮解析を行い, ASI 解析を用いてそのメカニズムの詳細を検討した. また, CNT の座屈変形に伴う電気特性的変化について検討した.

CNT の長さ, 太さによって不安定モードの初期値やひずみに対する傾きが変化することにより不安定化するモードが入れ替わることが分かった. zigzag 型と Chiral 型 CNT のヘッシアン固有値の変化を図 1 に示す. ねじれを持たない zigzag 型や armchair 型 CNT の座屈メカニズムは連続体シェル理論で記述できることが分かった. 一方ねじれを持つ Chiral 型 CNT では二段階の座屈が発生するが, ASI 解析を用

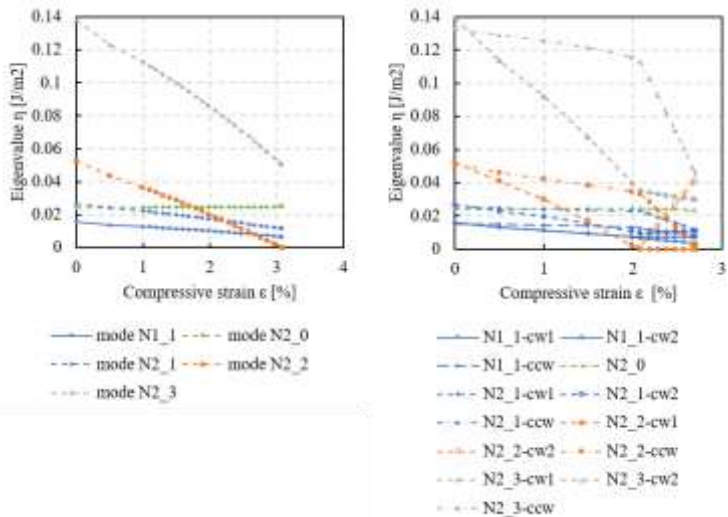


図 1 ヘッシアン固有値の変化

左: (30, 0) Zigzag CNT, 右: (7, 26) Chiral CNT

いることでそのメカニズムが明らかになった. この現象のメカニズムは連続体シェル理論では記述できない.

Zigzag 型 CNT の座屈に伴うバンドギャップエネルギーの変化を図 2 に示す。座屈直前のバンドギャップエネルギーの変化量と荷重はカイラル指数に対し同様に变化するが、カイラル指数が $n=3p+2$ とあらわされる場合はずれる。一方座屈直後のバンドギャップエネルギーの変化量は座屈形状によって傾向が異なることが分かった。特に折れを含む Z 字型座屈と I 字型座屈の違いは折れ部の電子状態が影響していると考えられる。

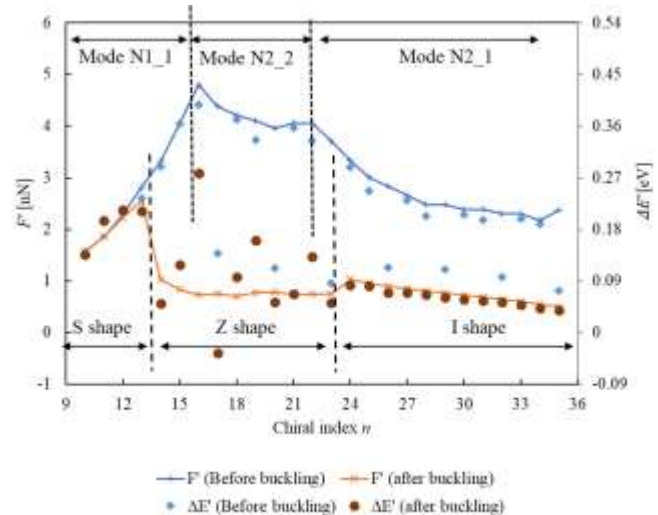


図 2 座屈直前直後の荷重とバンドギャップエネルギーの変化量

4. 引張りを受ける SiC ナノワイヤの機械的不安定性

SiC ナノワイヤに存在する格子欠陥（表面、エッジ、微小空孔）によってナノワイヤの破壊現象と破壊メカニズムがどのように変化するかを検討することを目的に、 β -SiC ナノワイヤに対し ADP モデル [7] に基づく古典分子動力学解析及び ASI 解析を行った。(111) Si 終端の Si 原子を除去したモデル ((111) Si vac) では欠陥から転位が発生しすべり変形が起きたが、(111) C 終端の C 原子を除去したモデル ((111) C vac) では欠陥から亀裂が発生し劈開が起きた。それぞれのモデルの変形直前のヘッシアン固有ベクトルの形状を図 3 に示す。すべりが発生した(111) Si vac モデルでは欠陥近傍にすべり面に対しせん断するモード（局所的なすべりのモード）が存在する（図 3 左）のに対し、劈開が発生した(111) C vac モデルでは欠陥近傍に劈開面に対し垂直なモード（局所的な劈開のモード）が存在する（図 3 右）。

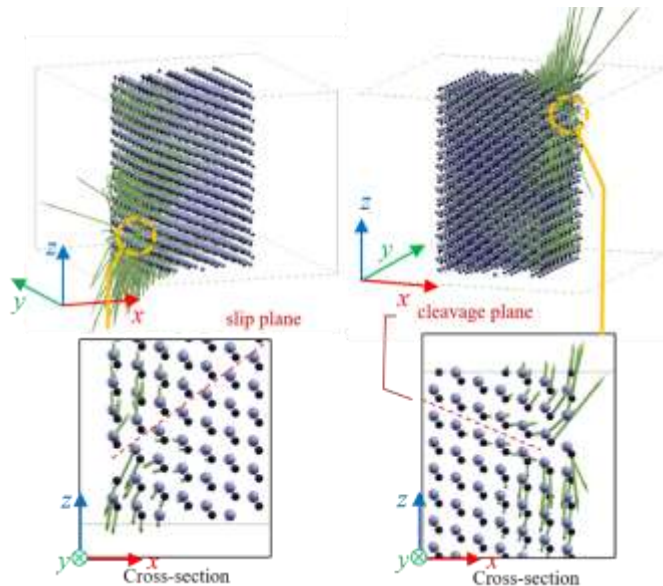


図 3 変形直線の固有ベクトルの形状
左：(111) Si vac, 右：(111) C vac

(111) Si vac モデルで有限温度分子動力学解析を行ったところ、高温時はすべりではなく(111) C 終端のエッジ部から劈開が発生した。(111) Si vac モデルではすべりの前に前駆的な局所変形によって延性的な性質が現れるが、延性的であるのは欠陥近傍のみであり、構造のほとんどは脆性的であるため、転位の発生が阻害され、すべりの臨界ひずみが温度によって変化しにくくなると推測される。

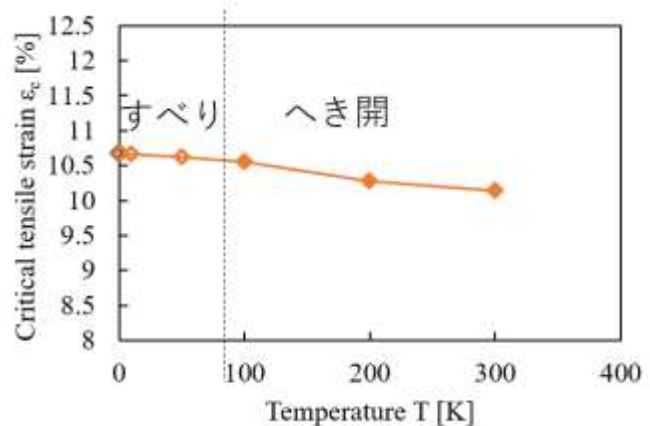


図 4 (111) Si vac モデルの臨界ひずみの変化

5. 引張圧縮変形に伴う PTO ナノワイヤの機能的不安定性

PTO ナノワイヤは軸方向に変形を加えることによって分極状態が軸方向に平行な相から軸に対し回転する相に相転移することが分かっている [8]. PTO ナノワイヤの分極相転移とそれに伴う機能性の不安定現象のメカニズムを検討するために、ダイポールポテンシャルのポテンシャルパラメータ及びダイポールポテンシャルにおける原子レベル ASI 解析の手法を構築し、様々なサイズ、末端構造を持つ PTO ナノワイヤの分子動力学解析と ASI 解析を行った。ダイポールポテンシャルを用いることによって既存のモデルでは再現できなかったナノワイヤの分極相転移を分子動力学の枠組みで再現することができた。4x4 PbO 末端モデルの結果を図 5 に示す。ダイポールポテンシャルを用いた場合3つの分極相が存在し、その境界が不安定変形であることが ASI 解析から明らかになった。このとき、固有ベクトルの形状が分極遷移の向きと一致していることが分かった。

6. 結論

本研究では一次元ナノ構造の機械的・機能的不安定性について理解を深めることを目的として、荷重を加えた一次元ナノ構造において発生する様々な構造変化を構造の原子レベルの不安定現象として捉え原子・電子モデルシミュレーションを実施した。

本研究では座屈や破壊、転位の移動、相転移といった一次元ナノ構造で問題となりうる不安定現象に対して ASI 解析の観点から統一的に検討・議論することによって様々な知見を得ることができた。また、機械的特性の不安定化だけではなく機能的特性の不安定化についても、それが系の自由度の変化に伴うものであれば ASI 解析の枠組みを用いることでそのメカニズムを解明できることが分かった。

参考文献

- [1] B. Charlot, W. Sun, K. Yamashita, H. Fujita and H. Toshiyoshi, *J. Micromech. Microeng.*, vol. 18 045005, 2008.
- [2] M. Born and K. Huang, Clarendon press, oxford, 1954.
- [3] K. J. Van Vliet, J. Li, T. Zhu, S. Yip and S. Suresh, *Phys. Rev. B*, vol. 67 104105, 2003.
- [4] K. Yashiro and M. Fujihara, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 20 045002, 2012.
- [5] Y. Umeno, T. Shimada and T. Kitamura, *Phys. Rev. B*, vol. 82 104108, 2010.
- [6] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert and R. Kaschner, *Physical Review B*, vol. 51, no. 19, pp. 12947-12957, 1995.
- [7] A. S. Kubo and Y. Umeno, *Comp. Mat. Sci.*, vol. 139, pp. 89-96, 2017.
- [8] G. Pilania and R. Ramprasad, *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 15 155442, 2010.

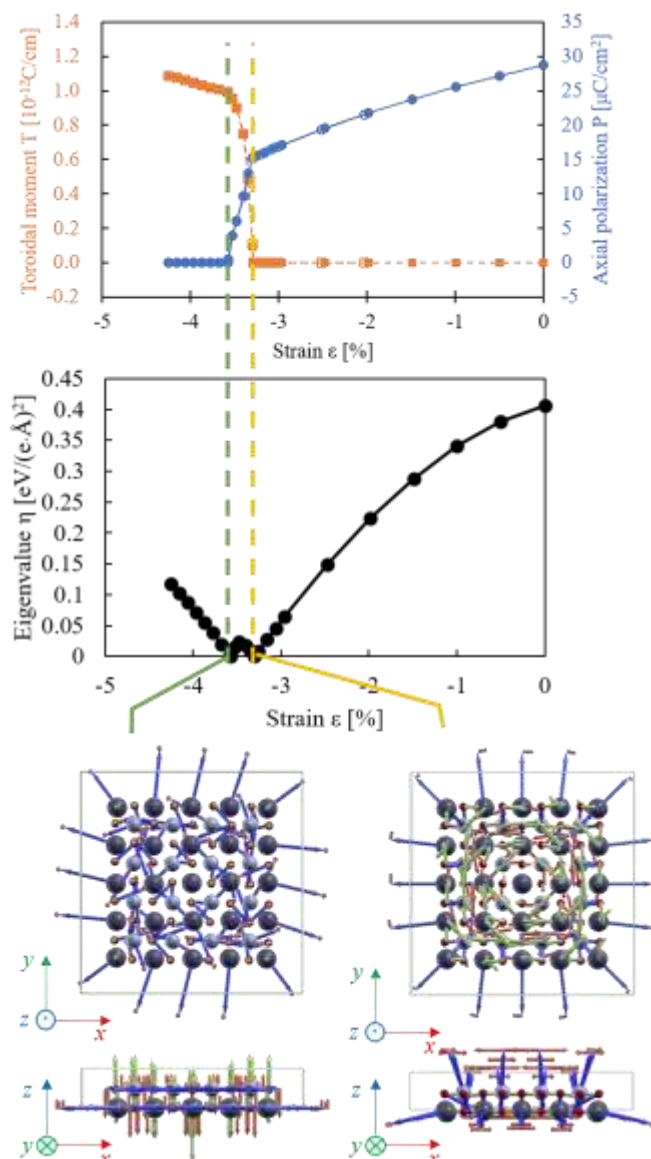


図 5 4x4 PbO 末端ナノワイヤの分極相転移

上段：分極状態の変化，中段：ヘッシアン固有値の変化，下段：不安手変形時の固有ベクトル