表界面組成や仕事関数の予測と設計

—マテリアルキュレーション—

吉 武 道 子

物質・材料研究機構 305-0003 茨城県つくば市桜 3-13

(2015 年 4 月 15 日受付；2015 年 5 月 23 日掲載決定)

Prediction and Design of Chemical Compositions at Surface and Interfaces

—Materials Curation—

Michiko YOSHITAKE

National Institute for Materials Science, 3-13 Sakura, Tsukuba, Ibaraki 305-0003

(Received April 15, 2015 ; Accepted May 23, 2015)

Examples of materials design on surface/interface composition and work function that utilizes already existing materials information in multi-disciplinary way are demonstrated. The method of materials design through multi-disciplinary use of materials information, materials curation, is explained.

KEYWORDS : segregation, work function, prediction, materials design, materials curation

1. は じ め に

材料研究において予測や設計の目標は、目的の特性を持つ材料を見つけることである。従来よく用いられてきたのは、特定の条件（添加元素の種類や濃度など）のみを変化させて特性変化を調べ、言わば、条件-特性グラフの補間や外挿から目的の特性を得ようとする方法である。一般的なビックデータ解析は、これを大量のデータで行うことである。この方法では、同一軸に載るように、特定の条件以外は同一条件に保ったデータが大量に必要である。これを効率的に得ようとするのがハイスループット第一原理計算やコンビナトリアル合成・分析などの手法である。

一方、通常の研究開発においては、文献調査を行っても目的とする特性についてそのように同一軸上に載るデータが十分に存在していることはまれである。しかしながら、たとえば融点と表面自由エネルギーなど、異なる特性間には科学的根拠に基づく関係性が存在していることが多い。本稿では、そのような関係性を分野横断的に

利用して、既に存在している材料情報を活用することで表界面の組成や仕事関数の予測・設計を行う方法を紹介する。具体的には、層構造を持つ材料において、アニーリングにより下地元素が表面に偏析するか否か（2—1）、酸化物と金属の界面において、界面一原子層の組成が酸素が酸化物を構成する金属原子か（2—2）、二つの金属を混ぜたときにその仕事関数がどのような組成依存性を示すか（3—1）、遷移金属炭化物の仕事関数が炭素欠損や炭素の一部窒素置換によりどのように変化するか（3—2）である。またそれらの例を通して、既に存在している材料情報を分野横断的に活用する材料予測・設計法である「マテリアルキュレーション」について述べる。

2. 表界面組成の予測と設計

2.1 表界面への元素の偏析

表面や異種元素からなる物質の界面に、物質に含まれる微量元素や特定の合金元素が吸着層レベルの厚さで濃縮（＝偏析）する現象は、様々な状況で観察される。たとえば、超高真空中で銅単結晶の表面を清浄化する際に結晶加熱を行うと、必ずといってよいほど微量不純物と

Fig. 1. a) Schematic illustrations of surface (i) and interface (ii) segregation at equilibrium. b) Terms that determine surface segregation in bulk.

して含まれているイオンが表面に偏析する。表面や界面の電子状態は偏析により大きく変化し、表面の濡れ性やコーティング膜の剥離など様々な特性に影響を及ぼす。

表界面への偏析をおおざっぱに分類すると、表面や界面がバルクと熱力学的平衡を保つために起こる偏析 (Fig. 1a-i, -ii) と、バルク拡散よりも低温で起こる薄膜における表面界面偏析 (Fig. 2a-i, -ii) とがある。Fig. 2a の偏析は、Fig. 2b の A) に示したように、準安定状態として実現している。熱平衡状態において実現する Fig. 1a-i) については、1980 年前後に多くの研究が行われた¹⁻³⁾。偏析の有無を予測するには、①溶質・溶媒の表面自由エネルギー、②溶質原子と溶媒原子との間の混合エンタルピー、③溶質原子と溶媒原子の大きさの違いから発生する歪エネルギーを考えればよいことが知られている¹⁾ (Fig. 1b)。このような偏析については、8~9 割程度で予測が可能である。また、バルクの界面偏析である ii) についても、表面偏析に対する決定要因、Fig. 1b) における①表面自由エネルギーを溶媒 1 および 2 と溶質の間の界面自由エネルギーへ、②混合エンタルピーを二つの溶媒と溶質との間に、と拡張することで予測が可能である。

一方、実際の材料プロセスにおいては、Fig. 2a) に示したような膜における偏析 (準安定状態) が、かなり頻繁に見られることが個々のケースで知られていた。しかし、どのような物質の組み合わせでこのような現象が起こるかを予測する方法はまったく知られていなかった。著者らは、基板と膜の界面における基板原子の熱励起による拡散を原子レベルで考察し、基板原子の膜物質表面

Fig. 2. a) Schematic illustrations of surface (i) and interface (ii) segregation in layered systems. b) Kinetic process of surface segregation and interface reaction in layered systems.

Fig. 3. Schematic illustrations of the interface at atomic level (left) and the comparison of stabilization energy upon adsorption of substrate atoms on substrate and that on film material (right).

への吸着によるエネルギー安定化と、基板原子の基板物質表面への吸着によるエネルギー安定化を比較すればよいとの考えに至った (Fig. 3)。バルク偏析の分野では表面エネルギーが因子として考えられる一方、薄膜の分野では状態図や拡散係数などのバルクの性質しか考慮されていなかった。薄膜の分野に吸着エネルギーという表面分野の概念を持ち込んだことで、膜における準安定状態の偏析を予測する方法を確立した^{4,5)}。

2.2 酸化物-金属界面の界面一原子層の組成

酸化物と金属の界面は、接合や濡れ、酸化物エレクトロニクス材料や絶縁膜と電極金属との間のショットキーバリア高さなど、材料の様々な特性に影響を与える。酸化物は構成金属原子 (A) と酸素原子 (O) とから成り、電極金属 (M) と界面を形成する場合、界面一原子層レベルでは M が A と結合するか、O と結合するかの二通りの界面結合があり得る (Fig. 4a)。すなわち、酸化物 AO と金属 M との界面は、界面一原子層の組成が A か O かでまったく異なっており、その違いが接合や濡れ、ショットキーバリア高さに非常に大きな影響を与える。

Fig. 4. a) Schematic illustrations of two types of interface between metal (M) and oxide (AO) for (a) pure metal and (b) metal alloyed with metal component (A) of the oxide.

したがって、熱力学的平衡状態において界面一原子層の組成がAかOかを予測できれば非常に有用である。

著者らは、界面一原子層の組成がAまたはOのいずれの状態が熱力学的に安定であるかを、AおよびOのM上への吸着エネルギーの大小から予測する方法を開発した⁶⁾。また、金属Mに酸化物の構成金属成分Aを合金化した場合の実験を行い、合金化により熱力学的に安定な界面一原子層の組成が変化することを示した。その実験結果を元に、先の界面一原子層の組成を予測する式を拡張し、合金における界面一原子層の組成を予測する方法を開発した⁷⁾。これらの予測方法を検証するにあたって、著者の行ったような超高真空中におけるアルミナ膜成長のXPS測定結果のみでなく、粉末焼成を用いたコンポジットの研究（アルミナと金属粉を混合して焼結）、固相接合の研究における透過電子顕微鏡像やELNES（Energy-Loss Near-Edge Structure、電子エネルギー損失分光EELSにおいて内殻励起損失スペクトル領域に観察されるスペクトルの微細構造で、結合状態の情報が得られる）測定など、様々な研究分野の文献に掲載されているデータを解析した。これらは必ずしも界面一原子層の組成に焦点を当てた研究とは限らないが、分野横断・手法横断的にデータを利用することで予測法の検証が可能になった。

3. 仕事関数の予測と設計

3.1 2元素系

表面を専門とする本記事の読者には奇異に感じられるかもしれないが、著者が電子デバイス材料の分野とかかわりを持ち始めた頃、デバイス材料分野においては仕事関数は材料固有の物性量（密度とか融点とか）と考えられていた。デバイスの動作電圧を制御するために電極金属の仕事関数を調整することが必要で、とにかく低仕事関数の金属と高仕事関数の金属を何でも良いから混ぜるという試行錯誤が行われていた。ところが、金属学の分

Fig. 5. Schematic relation between work function and composition in binary systems with different types of phase diagram: systems that form (a) solid solution, (b) intermetallic compound, and that have (c) miscibility gap.

野では良く知られているように、二元系金属の状態図は、大きく分けて固溶体を作るもの、金属間化合物を形成するもの、二相分離するものがあり、混ぜた比率どおりの単相混合体が生成するわけではない。したがって、仕事関数も組成比にしたがって変化するわけでもない。その事情を、古い文献からいくつかの実験結果を引用して、状態図の違いによる仕事関数の組成依存性の違いを模式的に示した⁸⁾ (Fig. 5)。

3.2 遷移金属炭化物における炭素欠陥・置換

遷移金属炭化物は、仕事関数が比較的低いにもかかわらず表面反応性があまり高くなく、低仕事関数の電極材料としてデバイス材料の分野では重宝される材料である。しかしながら、実用金属炭化物であるd2-d4 (Ti-V-Crの族)の炭化物は不定比化合物で、組成が1:1から炭素がかなり抜けた（炭素欠陥）ものでも同一の結晶構造をとるため、炭素濃度の制御が難しい。仕事関数が炭素欠陥の影響を受けるかどうかについて、単結晶を用いた数少ない実験⁹⁾と、対応する第一原理計算¹⁰⁾が行われている。それらによると、実験・計算ともに、1:1のHfCに炭素欠陥が入ると仕事関数が減少するのに対し、1:1のTaCに炭素欠陥が入ると仕事関数が増加するという、HfCとTaCとで炭素欠陥の影響が真逆という結果が得られている。

ここでは、上記の炭素欠陥の仕事関数に与える影響を、第一原理計算の結果をもとに考察し、そこから別の遷移金属炭化物についても炭素欠陥と炭素の一部を窒素に置換した場合の仕事関数への影響を一般的に予測する方法を開発した例を紹介する。

まず、仕事関数は先に述べたように表面項とバルク項

から成る。表面項は、表面に炭素欠陥が導入された場合に影響を受けると考えられるが、第一原理計算の結果を見ると、表面項は影響を受けていないことがわかる。その理由は、フェルミレベル近傍の電子の状態密度が、ほぼ金属由来の電子から成っているためである。このことから、炭素欠陥の影響についての第一原理計算が行われていない系においても、1:1の遷移金属炭化物のフェルミレベル近傍の電子の状態密度が、ほぼ金属由来の電子から成っていれば、炭素欠陥が仕事関数の表面項に与える影響はないと考えられる。実際に1:1の遷移金属炭化物の第一原理計算結果を文献から探し、状態密度を金属由来と炭素由来に分けてそれぞれの炭化物(4dおよび5d)におけるフェルミレベルの位置を模式的に示したのがFig. 6である¹¹⁾。この図から、実用的なd2-d4族の炭化物では、表面項は炭素欠陥の影響を受けないと予測できる。

次に、炭素欠陥のバルク項への影響であるが、実験と計算の結果から、炭素欠陥が入るとHfCでは仕事関数が減少しTaCでは仕事関数が増加するのは、それぞれバルク項が減少、増加していることになる。バルク項は、表面が無視できる無限遠における真空レベルを基準

Fig. 6. Schematic illustrations of density of states in (a) 4d and (b) 5d transition metal carbides. Components from metal and carbon are separately shown. The broken lines present the Fermi level position for each carbide.

としたフェルミレベルの位置である。原子が集まってクラスター・固体を形成していくときの電子状態を考えると、上記のフェルミレベルの位置は原子間の結合の強さを表していると考えてよい。2原子間ポテンシャルでいえば、ポテンシャルの底から2原子が無限遠に離れたときのポテンシャルとの差に相当する。すなわち、このようなポテンシャル差が炭素欠陥によりどのように影響を受けるかが問題である。ヴィッカース硬度はこのポテンシャル差を反映する良い実験値と考えられ¹¹⁾、かつここで取り扱っている遷移金属炭化物は高硬度材料として長年研究されてきて、ヴィッカース硬度の炭素欠陥による影響が系統的に調べられている¹²⁾。炭素欠陥が入るとHfCではヴィッカース硬度が減少しTaCではヴィッカース硬度が増加するという、バルク項の増減との一致が

Fig. 7. Relation between VEC and hardness for (a) transition metal carbides and (b) transition metal carbonitrides.

見られた。そこで、バルク項はヴィッカーズ硬度の炭素欠陥による影響から予測できると考えた。ヴィッカーズ硬度の炭素欠陥による影響は様々な遷移金属炭化物について調べられており、Velence Electron Concentration (VEC) という、金属ではd電子の数+2、炭素は4、窒素は5として、 TMC_x ($x \leq 1$) ならd電子の数+2+4xとして計算される量を用いて整理されている。それによると、ヴィッカーズ硬度は系を問わず $VEC = 8.2 \sim 8.6$ で最も大きくなる (Fig. 7)。この結果を用いると、遷移金属の族による欠陥の影響の違いや、d2金属炭化物の炭素の一部窒素置換による影響などを予測することができる¹¹⁾。

4. マテリアルキュレーション

2章及び3章で挙げてきた予測方法は、いずれも複数の分野から科学的な考え方や実験データなどを集めて組み合わせることで可能になっている。著者は、このような既存の情報(科学法則も含む)を新しい視点から組み合わせ、予測のような材料分野における新しい価値を生み出す手法を「マテリアルキュレーション」と名付けて¹³⁾、学会において具体例を発表している^{14~17)}。2章及び3章の予測方法をそれぞれ「マテリアルキュレーション」という観点から整理したものが Fig. 8~11 である。いずれの例においても、複数の分野に目をつけ (1: redefine the meanings of already existing contents), 科学原理や概念・データを集めてきて組み合わせることで (2: select, refine, combine and edit contents), 予測や設計方針を与える (3: give new values, meanings and contexts) という、「キュレーション」の手法¹⁸⁾にのっとっている。

Fig. 8 の薄膜における偏析を例にとって説明すると、

1) 下地元素の粒界拡散、表面偏析現象、下地元素の吸

Fig. 8. Schematic illustrations of materials curation method applied to predict surface segregation in layered materials.

Fig. 9. Schematic illustrations of materials curation method applied to develop algorithm for predicting interface composition.

Fig. 10. Schematic illustrations of materials curation method applied to design binary metal electrodes for electronic devices.

Fig. 11. Schematic illustrations of materials curation method applied to predict the effect of carbon defects and carbon substitution with nitrogen.

Fig. 12. Schematic graph for the relationship among various materials characteristics, which to be utilized in materials curation.

着という、拡散・表面熱平衡・表面反応という専門分野をまたいで思考し、2) それら別々の既存データや式を結びつけて組み合わせ、3) 一般化された偏析の予測式を与える、という手法である。

薄膜における偏析と表面吸着エネルギーや、仕事関数と状態図やヴィッカース硬度など、一般的にはあまり結びつかない事柄も、現象の科学的原理を追っていくと関連付けられることがある。このような関連性を模式的に示したものが **Fig. 12** である。この図には構造やプロセスといった著者がカバーできない領域は含まれていないが、実際にはそれらの領域も含めた非常に多くの物性値やデータが関連しあった図が描けるはずである。このような、多数の要素が相互に関連している場合に、任意のある要素と別の要素とがどのような関連性にあるかを自動的に検索するコンピュータ技術は既に存在している¹⁹⁾。したがって、多くの分野でこのような関連付けを行ってくださる同志の方々のご協力をいただき、一見関係のなさそうな情報を活用することで効率的に材料探索を行うシステムを開発できればと考えている。

5. ま と め

著者らによる、分野横断的に材料情報を活用することで開発した表界面組成や仕事関数の予測法を紹介し、それらに共通する手法として「マテリアルキュレーション」という概念を紹介した。ここで紹介した例のほかに

も、カーボンアロイ触媒など「マテリアルキュレーション」と同様な思考技術により研究開発された例は存在すると考えられ、科学的原理を含めて物質・材料情報を広く関連図上に置くことで、桁違いに効率的な材料探索が可能になると期待される。

謝 辞

常日頃から議論し、原稿を読んで有益な助言をいただきました柳生進二郎博士に感謝いたします。

文 献

- 1) A.R. Miedema : Z. Metallkd. **69**, 455 (1978).
- 2) H. Yamauchi : Phys. Rev. B **31**, 7688 (1985).
- 3) S. Mukherjee and J.L. Moran-Lopez : Surf. Sci. **188**, L742 (1987).
- 4) M. Yoshitake, Y.-R. Aparna and K. Yoshihara : J. Vac. Sci. Technol., A **19**, 1432 (2001).
- 5) <http://surfseg.nims.go.jp/>
- 6) M. Yoshitake, S. Yagyu and T. Chikyow : J. Vac. Sci. Technol., A **32**, 021102 (2014).
- 7) M. Yoshitake, S. Yagyu and T. Chikyow : Inter. J. Metals, **2014**, 120840 (2014).
- 8) M. Yoshitake and S. Yagyu : IEEE Trans. EIS. **129**, 1169 (2009).
- 9) G.R. Gruzalski, S. -C. Lui and D.M. Zehner : Surf. Sci. Lett. **239**, L517 (1990).
- 10) D.L. Price, B.R. Cooper and J.M. Wills : Phys. Rev. B **48**, 15311 (1993).
- 11) M. Yoshitake : J. Vac. Sci. Technol., A **32**, 061403 (2014).
- 12) H. Holleck : J. Vac. Sci. Technol., A **4**, 2661 (1986).
- 13) 吉武道子 : 機能材料 **33**, 48 (2013).
- 14) 吉武道子 : 2014 年春季応用物理学会要旨集(2014) 19a-F4-1.
- 15) 吉武道子 : 2014 年秋季応用物理学会要旨集(2014) 17p-A23-1.
- 16) 吉武道子 : 2014 年表面科学講演大会要旨集(2014) 8Aa01.
- 17) 吉武道子 : 2015 年春季応用物理学会要旨集(2015) 11p-D13-2.
- 18) 勝見 明 : “石ころをダイヤモンドに変える「キュレーション」の力” (潮出版, 2011).
- 19) J.A. Bondy and U.S.R. Murty : “Graph Theory with Applications” (Elsevier Science Ltd/North-Holland, 1976).