金属/酸化物ナノヘテロ界面の第一原理計算

香山正憲* 田中真悟** 岡崎一行***

1. はじめに

粒界・界面は材料やデバイスの特性を大きく支配する。マイナス要因としても働くが、機能性セラミックスや超塑性材料など、粒界・界面の特異な性質が豊かな機能を生む場合も多い。ナノ結晶やナノ界面触媒など、ナノサイズの粒子やコンタクトが主になる系では、粒界・界面の効果が増幅され、新規な現象や機能が発現する。

こうした粒界・界面の構造や性質を微視的レベルまで掘り下げて解明することが重要である。そのために第一原理計算が有効である。第一原理計算とは、電子の挙動を量子力学により高精度に扱うことを通じて、物質・材料の構造や性質を明らかにする計算である。1980年代以降、理論と計算手法、計算機の発達により、粒界・界面への適用が可能となりつつある。もちろん計算量の関係で対応粒界や整合界面など比較的単純な構造しか扱えないが、電子顕微鏡観察など実験観察と組み合わせることで、研究の飛躍的な進展が期待できる。

粒界では、SiやSiCなど共有結合性物質の粒界で第一原理計算の適用が比較的進んでいる⁽¹⁾。異種物質界面では、金属/セラミックス界面(セラミックスは金属以外の無機物質全般)で比較的進んでいる⁽²⁾。金属/セラミックス界面は、接合やコーティング、電極、触媒など多様な分野で重要である。電子構造が全く異なる二物質間の界面では、特異な電子状態が出現する可能性がある。こうした界面の結合や性質を簡単に予測することは困難で、第一原理計算の役割は大きい。

本稿では、第一原理計算法を概説した後、筆者らのグループによる銅/アルミナ界面⁽³⁾、金/酸化チタン界面⁽⁴⁾の第一原理計算例を紹介する。前者は、界面の構造や機能をナノレベルで制御するナノコーティング技術のための計算である。後者は、金ナノ粒子が酸化チタン等に接合することで触媒機能が発現する金触媒⁽⁵⁾の機構解明を目指すものである。

2. 第一原理計算法と金属/セラミックス界面への適用

多用される典型的な第一原理計算法⁽⁶⁾について概説する。電子間の複雑な多体相互作用を密度汎関数理論⁽⁷⁾により高精度且つ効率的に扱う。欠陥や界面を含む周期構造のスーパーセルの電子構造計算には、平面波基底第一原理擬ポテンシャル法⁽⁸⁾を用い、価電子についての高精度計算を行う。この手法は、CarとParrinello⁽⁹⁾に始まる高速計算法により高速化され、粒界・界面のような比較的大きな系の計算が可能となった。高速計算法として、共役勾配法⁽¹⁰⁾やRMM-DIIS法⁽¹¹⁾が開発されている。後者は、波動関数間の規格直交化処理の回数が大幅に減らせるので、高効率のバンド間並列計算が可能であり、最近のPCクラスターなど並列計算機に適する⁽¹²⁾。以上の方法により、少なくとも基底状態の構造や性質が数%以内の誤差で高精度に計算できる。

金属/セラミックス界面では、金属/MgO⁽¹³⁾、金属/Al₂O₃⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、金属/SiC⁽¹⁶⁾等の第一原理計算が行われている。これらから、①界面の結合性はセラミックスと金属の各々の結合性の組み合わせに依存する、②界面の結合性や結合

* 産業技術総合研究所生活環境系特別研究体ナノ界面機能科学研究グループグループ長(〒563-8577 池田市緑ヶ丘1-8-31)

** 産業技術総合研究所生活環境系特別研究体ナノ界面機能科学研究グループ研究員

*** 産業技術総合研究所生活環境系特別研究体ナノ界面機能科学研究グループ重点支援研究員

First-Principles Calculations of Metal/Oxide Nano-Hetero Interfaces; Masanori Kohyama*, Shingo Tanaka**, Kazuyuki Okazaki***
(*Interface Science Research Group, Special Division for Green Life Technology, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ikeda)

Keywords: first-principles calculation, metal/oxide interface, Alumina, Titania, electronic structure, gold catalyst, nanostructure coating, adhesive energy, tensile strength

2003年11月6日受理

エネルギーは、セラミックス側の表面原子種やストイキオメトリ、表面方位に依存する、等が判明している。①では、イオン結晶 MgO と貴金属、単純金属との界面は鏡像力モデル的⁽¹⁷⁾で静電相互作用による結合が期待できるが、共有結合性の強い SiC と金属との界面は金属結合+共有結合的である。②では、例えば SiC の Si 面と C 面で金属との結合性が大きく異なる。本稿で紹介する界面系でも、界面ストイキオメトリが構造や性質を大きく支配する現象が見いだされた。

3. 銅/アルミナ界面の機械的性質

銅/アルミナ界面は、デバイス基板や各種コーティングに頻繁に出現する。今回、界面の機械的強度の第一原理計算を試みた。金属/セラミックス界面の機械的性質の第一原理計算はあまり行われていない。また、大規模構造のダイナミクス計算のために、第一原理計算から界面の有効原子間ポテンシャルの構築を試みた例も紹介する。

図1は、Cu(111)/Al₂O₃(0001)界面の最安定構造の計算結果である。Al₂O₃(0001)表面の最上の Al 原子について、Al が存在する Al 終端(ストイキオメトリック)、存在せずに O 面が Cu と接する O 終端(O リッチ)の両界面を扱った。(0001)面に平行な Cu 原子の相対併進について O サイト、Al サイト、hollow サイト⁽¹⁵⁾の各(1×1)構造を扱い、最安定を決定した(格子ミスフィットは Cu 側を拡張して解消)。O 終端界面では、Cu-O 間が接近し、Cu から O への電子移動と Cu3d-O2p の軌道混成が存在し、イオン結合性と共有結合性を併せ持つ強い結合が生じる。結合エネルギー(緩和した表面構造から界面を形成する利得)は 7.0 J/m² である。Al 終端界面では、電子密度分布に金属/MgO 界面⁽¹³⁾で見られるような鏡像モデル的な様子があり、静電的なエネルギー利得がある。また、表面 Al と Cu の軌道混成も見られる。しかし、Cu-O 間の相互作用は弱く、結合エネルギーは小さい(1.3 J/m²)。

電頭観察⁽¹⁸⁾では、O 終端で非整合な構造が観察されてい

る。局所的に O サイト、Al サイト、hollow サイトの三構造が存在すると考えられ、界面 Cu-O 原子層間距離の観察値が O サイト構造での Cu-O 間距離の計算値に合致するなど、第一原理計算から説明できる。なお、化学ポテンシャルを含めた理論解析⁽¹⁵⁾では、Al₂O₃ 表面はどのような雰囲気下でも Al 終端が安定だが、Cu と界面を形成すると O 終端界面も雰囲気に応じて安定化する可能性がある。

図1の各界面の引張り強度の第一原理計算を試みた。界面の強度計算は、緩和を繰り返しながらセル全体を界面垂直方向に伸ばす方法⁽¹⁹⁾もあるが、今回は構造が単純なので、一番弱い原子層間で破断するだけで情報量は多くない。そこで、各原子層の間隔を rigid に引き剥がす計算を行った。この場合、各原子層間の局所的な機械的性質を探ることができ、後述の有効原子間ポテンシャルの構築にも便利である。

図2は、図1の各界面の Cu-O 層間(Cu-Al 層間)と後ろの Cu-Cu 層間を各々 rigid に変化させた計算結果である。Cu-Cu 間は両界面でほとんど同じなので、O 終端界面の結

図2 Cu/Al₂O₃(0001)界面の各層間の rigid な引張り(および圧縮)の第一原理計算結果。Cu-O, Cu-Cu は、O 終端界面の界面 Cu-O 層間、後ろの第一第二 Cu 層間の結果。Cu-Al は、Al 終端界面の界面 Cu-Al 層間の結果。

図1 Cu(111)/Al₂O₃(0001)界面の安定原子配列と価電子密度分布。左は O 終端界面(hollow サイト構造)、右は Al 終端界面(O サイト構造)。

図3 Cu/Al₂O₃(0001)界面での有効原子間ポテンシャル.

果のみ記している．エネルギー値は rigid に引き剥がした二表面(緩和なし)が基準で，曲線の底が剥離に必要な破壊エネルギー，最大傾きが引張り強度である(破壊エネルギーと強度は緩和を伴う計算法⁽¹⁹⁾に比べ大きめに計算される)．O 終端界面の Cu-O 間(強度約 50 GPa)は Cu-Cu 間(約 25 GPa)よりも 2 倍強く，引張り変形では後ろの Cu 層が破断すると言える．Al 終端界面の Cu-Al 間(約 12 GPa)は Cu-Cu の半分以下の強度で，Cu-Al 層間で破断すると言える．界面の強度も結合性と同様，界面ストイキオメトリに強く依存する．

今回は構造が単純なので，図 2 の層間ポテンシャルを原子層間の近接原子ペアに配分することで，古典分子動力学計算用の有効原子間ポテンシャルの構築が可能である．もちろん，原子間ポテンシャル形には多様な選択(多原子型や相互作用の範囲など)がありうる．最も簡単な第一近接原子間ペアポテンシャルで構築した結果を図 3 に示す．金属/セラミックス界面では，原理的に原子間ポテンシャル形として普遍的な近似形の推定が困難で，この点が現実的な大規模計算の実行を阻んでいる．いずれにしても，図 3 の曲線は大規模計算用の有効原子間ポテンシャル構築の出発点として使える．現在，マルチスケールシミュレーション技術として，これらのポテンシャルの適用性の検討，改良，高精度化を試みている⁽²⁰⁾．

4. 金/酸化チタン界面触媒のメカニズム

金属ナノ粒子が無機物質に接合した金属/無機ナノヘテロ界面系は，特異な化学機能を持つことが多く，燃料電池電極触媒や各種環境触媒に利用されている．金触媒⁽⁵⁾は，バルクでは不活性な金がナノ粒子で酸化チタンなどに接合することで優れた触媒機能を発現するもので，典型的な金属/無機ナノヘテロ界面系として，そのメカニズムが注目されている．

筆者らは電顕観察⁽²¹⁾と連携して第一原理計算を試みた．図 4 は，ルチル型 TiO₂(110)表面に Au 一原子層が積層した系の安定構造，電子移動，局所状態密度(LDOS, Local Density of States)である．格子ミスフィットが大きいので，表

面(1×1)セル当たり Au 一原子が積層するモデル構造を扱った．

図 4(a)はストイキオメトリックな TiO₂ 表面への積層である．表面は六配位 Ti，五配位 Ti，in-plane の O，bridge サイトの O からなるが，Au は五配位 Ti の上が最安定である．しかし，結合エネルギー(Au 原子層と表面の間)は極めて小さい(0.103 eV/セル)．Au-Ti 距離は大きく(0.303 nm)，Au-Ti 間の電子移動も小さい．TiO₂ 表面層の LDOS は TiO₂ バルクとあまり変わらず，Au 層との混成はほとんど見られない．

図 4(b)は，bridge サイトの O が失われた Ti リッチな表面への Au の積層である．bridge サイトの O 原子のあった位置が最安定で，結合エネルギーは 1.904 eV/セルとかなり大きい．最近接の Au-Ti 距離は 0.264 nm と比較的短く，Ti から Au への電子移動があり，Ti-Au 間の共有結合的な電子分布も見られる．LDOS では，TiO₂ 表面層 LDOS の伝導バンド部分(0 eV 付近から上，主に表面 Ti が関与)に Au の LDOS と重なったピークが見られ，Au5d-Ti3d の混成がある(この系では他と違いフェルミ準位が伝導バンドの底付近にあることに注意)．主に Au-Ti 間に金属結合+共有結合的な結合が生じている．

図 4(c)は，bridge サイトの O と近接の六配位 Ti の両方が失われた O リッチな表面への Au の積層である．Au 原子は六配位 Ti のあった位置に入り，in-plane の O，下層の O と接して安定化する．結合エネルギーは 4.246 eV/セルと極めて大きい．最近接の Au-O 距離は 0.207 nm と小さく，Au から近接する O への電子移動がある．LDOS では主に O2p からなる価電子バンド全体(0 eV から -7 eV)で Au と TiO₂ 表面層の LDOS が重なっており，Au5d-O2p の強い混成が生じている．主に Au-O 間にイオン結合+共有結合的な結合が生じている．

以上は，Au 一原子層の積層であり，表面欠陥もモデル的であるが，以上の結果から，金触媒の Au 粒子と TiO₂ の接合界面について，以下のような考察が可能である．①欠陥のないストイキオメトリックな TiO₂ 表面と Au との相互作用は極めて弱い(この点は貴金属/イオン結晶界面の従来の計算や実験と合致)．② TiO₂ 表面が欠陥の導入などによりノンストイキオメトリックであれば Au との強い結合が可能で，電顕⁽²¹⁾で見られるような Au 粒子と TiO₂ 表面の強固な接合が実現しうる．また，界面の Au 原子にバルクと異なる電子移動や軌道混成が生じ，これらが触媒機能に関わる可能性もある．

最近，第一原理計算と走査トンネル顕微鏡(STM)観察から，bridge サイトの O 原子が抜けた Ti リッチな欠陥が Au クラスターの成長サイトになり，接合界面を安定化する可能性が，同様に指摘されている⁽²²⁾．今回，上記のように三種全てのストイキオメトリが初めて扱われた．筆者らは，Ti リッチな界面よりも O リッチな界面が実際の金触媒で生じている可能性が高いと考えている．銅/アルミナ界面の場合と同様，O リッチな TiO₂ 表面自体の安定性は明確でないが，

図4 Au/TiO₂(110)界面の第一原理計算結果。(a) ストイキオメトリックな TiO₂(110)表面構造, (b) Ti リッチな表面構造(bridge サイト O 原子が欠損), (c) O リッチな表面構造(bridge サイト O 原子と六配位 Ti 原子が欠損)の各々への Au 一原子層の積層。

上段: TiO₂(110)表面(1×1)セル当たり Au 一原子が積層した安定構造を上から見た図。TiO₂表面の六配位 Ti と五配位 Ti(Ti⁵)は各々白と黒の大きな丸, bridge サイトの O(O^B)と in-plane の O(O^P)は各々濃紺と緑の小さい丸。Au 原子は橙色の大きな丸。

中段: 界面形成による電子移動図。積層構造の価電子密度分布から, 同じ構造の Au 原子層と TiO₂表面スラブの各々単独で計算した価電子密度分布の和を差し引いた密度変化分布。二種の断面で示す。緑がゼロ, 緑→黄→赤は界面形成での電子の増加, 緑→青→濃紺は電子の減少を示す(図中の Ti⁴は O^Bと接していた六配位 Ti, O^Bの欠損で形式上四配位)。

下段: 局所状態密度(LDOS)。緑線, 赤線が各々 Au 原子層, 表面 TiO₂層の LDOS。黒線はセルの中心の TiO₂層の LDOS で, バルク TiO₂の電子構造に相当。横軸目盛りの 0 eV が系のフェルミ準位。

Au と界面を形成すれば, O リッチな界面構造が雰囲気(化学ポテンシャル)に応じて安定化する可能性がある。実際の触媒は, 析出沈殿法により最終的に空気中で高温焼成して作成するため, O リッチな界面構造が形成されている可能性は高い。この点は, 正に荷電した Au 原子や Au クラスターが CO 分子と強く結合するという計算結果⁽²³⁾との関係からも興味深い。

5. お わ り に

第一原理計算の理論と手法の進歩により, 金属/酸化物ヘテロ界面など各種の粒界・界面の構造や性質を高精度に探ることが可能になってきている。もちろん, 今回の例のよう

に, モデル的な構造を扱わざるを得ない場合も多く, 電子顕微鏡観察や STM 観察との緊密な連携が重要である。

こうした基礎解析の目的は, 物質・材料の構造や性質を支配するメカニズムを解明し, 設計指針を得ることにある。一方, 今後は, もっと積極的に, 望ましい性質を持つ物質・材料やシステムを効率的に探索したり設計したりするために, 基礎解析を活用することが重要である。筆者らは, そうした方法論を「マテリオミクス」と名づけ, 界面系への展開を検討中である⁽²⁴⁾。

銅/アルミナ界面の研究は NEDO ナノコーティング技術プロジェクトによるもので, 楊 鋭博士(産総研)との共同研究です。金/酸化チタン界面の研究は森川良忠博士(産総研)と

- (16) J. Hoekstra and M. Kohyama: Phys. Rev. B, **57**(1998), 2334; M. Kohyama and J. Hoekstra: Phys. Rev. B, **61**(2000), 2672; S. Tanaka and M. Kohyama: Phys. Rev. B, **64**(2001), 235308; Appl. Surf. Sci., **216**(2003), 471.
- (17) P. W. Tasker and A. M. Stoneham: J. Chimie Phys., **84**(1987), 149.
- (18) 佐々木健夫, 松永克志, 太田裕道, 細野秀雄, 山本剛久, 幾原雄一: 材料, **52**(2003), 555.
- (19) M. Kohyama: Philos. Mag. Lett., **79**(1999), 659; Phys. Rev. B, **65**(2002), 184107.
- (20) S. V. Dmitriev, N. Yoshikawa, Y. Kagawa and M. Kohyama: Surf. Sci., **542**(2003), 45.
- (21) T. Akita, K. Tanaka, S. Tsubota and M. Haruta: J. Electron Microsc., **49**(2000), 657; S. Ichikawa, T. Akita, M. Okumura, M. Haruta, K. Tanaka and M. Kohyama: J. Electron Microsc., **52**(2003), 21.
- (22) E. Wahlström, N. Lopez, R. Schaub, P. Thostrup, A. Ronnau, C. Africh, E. Laqsgaard, J. K. Nørskov and F. Besenbacher: Phys. Rev. Lett., **90**(2003), 026101.
- (23) A. Vittadini and A. Selloni: J. Chem. Phys., **117**(2002), 353; B. Liang and L. Andrews: J. Phys. Chem. A, **104**(2000), 9156.
- (24) <http://unit.aist.go.jp/greenlife/top/c/c1-s.html>

文献

- (1) M. Kohyama: Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., **10**(2002), R31.
- (2) M. W. Finnis: J. Phys. Condens. Matter., **8**(1996), 5811; 香山正憲: 高温学会誌, **24**(1998), 12.
- (3) S. Tanaka, R. Yang and M. Kohyama: Submitted, (2003); R. Yang, S. Tanaka and M. Kohyama: Submitted, (2003).
- (4) K. Okazaki, Y. Morikawa, S. Tanaka, S. Ichikawa, K. Tanaka and M. Kohyama: MRS Symp. Proc., **738**(2003), G13.7; Phys. Rev. B, (2004), 印刷中.
- (5) M. Haruta: Catal. Today, **36**(1997), 153.
- (6) 方法の概要は <http://unit.aist.go.jp/greenlife/is/index.html>
- (7) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev., **136**(1964), B864; W. Kohn and J. L. Sham: Phys. Rev., **140**(1965), A1133.
- (8) J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen: *Handbook on Semiconductors Vol. I*, Elsevier, (1992), 59.
- (9) R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett., **55**(1985), 2471.
- (10) M. C. Payne, M. P. Teller, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos: Rev. Mod. Phys., **64**(1992), 1045; D. M. Bylander, L. Kleinman and S. Lee: Phys. Rev. B, **42**(1990), 1394.
- (11) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B, **54**(1996), 11169.
- (12) 香山正憲, 田中真悟, 岡崎一行: 材料, **52**(2003), 260; T. Tamura, G. H. Lu, R. Yamamotoy, M. Kohyama, S. Tanaka and Y. Tateizumi: Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., **12**(2004), 印刷中.
- (13) J. R. Smith, T. Hong and D. J. Srolovits: Phys. Rev. Lett., **72**(1994), 4021; T. Hong, S. R. Smith and D. J. Srolovitz: J. Adhesion Sci. Tech., **8**(1994), 837; Acta Mater., **43**(1995), 2721.
- (14) I. G. Batyrev, A. Alavi, M. W. Finnis and T. Deutsch: Phys. Rev. Lett., **82**(1999), 1510; I. G. Batyrev and L. Kleinman: Phys. Rev. B, **64**(2001), 033410.
- (15) W. Zhang and J. R. Smith: Phys. Rev. Lett., **85**(2000), 3225; Acta Mater., **53**(2002), 3803.

★★

香山正憲

1982年 東京大学工学部金属材料学科卒業

1985年 東京大学大学院工学系研究科博士課程中退
同年 工業技術院大阪工業技術試験所入所

1992年 工学博士(東京大学)

2001年 4月より、現職。

専門分野：計算材料科学，界面機能科学

主として粒界や界面の電子的・機械的・化学的性質の第一原理計算に従事。
プログラム開発，電子顕微鏡との連携，ナノレベル材料設計技術(マテリアミクス)の研究も進行中。

★★

香山正憲

田中真悟

岡崎一行