金属/セラミックス界面：第一原理計算を用いた ELNES および化学結合の解析

東京大学総合研究機構 溝口 照康 幾原 雄一

東京大学工学系研究科(現：日本電子) 佐々木健夫

産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門 田中 真悟 香山正憲

京都大学材料工学専攻 松永 克志

東京大学新領域創製科 山本 剛久

Fig. 1 (a) Cu(111)/Al₂O₃(0001)高分解能 TEM 像, (b) hollow 領域, on-top 領域の拡大図. 拡大図の各丸はマルチスライスシュミレーション(試料厚さ: 4.5 nm, デフォーカス量: -5 nm)により決定された原子位置⁽¹⁾.

金属とセラミックスの複合材料は先端分野において重要な役割を果たしている. その物性は金属/セラミックス異相界面の性質に依存しており, 界面近傍の原子・電子構造の理解は重要である.

Fig. 1(a)に Cu(111)/Al₂O₃(0001)界面の高分解能 TEM 写真を示す. 界面は非整合であり, Hollow 配置や On-top 配置など様々な原子配置が現れていることが分かる(**Fig. 1(b)**). 解析の結果, Al₂O₃ 側が酸素終端であり, [110]_{Cu}||[1100]_{Al₂O₃} の方位関係であることが分かった⁽¹⁾. **Fig. 2(a)**には界面を含んだ領域から得られた酸素 K ELNES を示す. バルク Al₂O₃ 領域から得られた ELNES と比較するとハッチを付けた部分(プレピーク)が現れていることが分かる.

Fig. 2(b)に第一原理バンド計算によって得られた Cu/Al₂O₃ 界面からの酸素 K ELNES を示す. 130 原子からなる Hollow 配置と On-top 配置のスーパーセルを作成し, 第一原理平面波基底擬ポテンシャル法にて構造最適化を行った後⁽²⁾, 第一原理 OLCAO 法を用いて理論 ELNES を求めた. ELNES 計算は, 界面に面した酸素と第二近接酸素にそれぞれ内殻空孔を導入して行った. 両計算スペクトルともに, 第一近接酸素ではプレピークが現れ, 第二近接酸素では現れてな

Fig. 2 Cu(111)/Al₂O₃(0001)界面およびバルク Al₂O₃ 領域の ELNES. (a)実験と(b)計算.

いことが分かる. このことは, 界面に形成された Cu-O 結合がプレピークの起源であることを示している. また, 両配置のプレピークを比較すると, On-top 配置のほうが大きいことが分かる. 詳細な化学結合解析の結果, プレピークの違いは On-top 配置と Hollow 配置の化学結合の違いに起因していることが分かった.

文 献

- (1) T. Sasaki, T. Mizoguchi, K. Matsunaga, S. Tanaka, T. Yamamoto, M. Kohyama and Y. Ikuhara: Appl. Surf. Sci., **241**(2005), 87.
- (2) S. Tanaka, R. Yang, M. Kohyama, T. Sasaki, K. Matsunaga and Y. Ikuhara: Mater. Trans., **45**(2004), 1973.

(2006年8月15日受理)

First Principles Study on ELNES and Chemical Bonding at Metal/ceramic Interface; Teruyasu Mizoguchi*, Yuichi Ikuhara*, Takeo Sasaki*, Shingo Tanaka**, Masanori Kohyama**, Katsuyuki Matsunaga***, Takahisa Yamamoto*(*The University of Tokyo, Tokyo. **National Institute of Advanced Industrial Science and Technology; AIST, Ikeda. ***Kyoto University, Kyoto)

Keywords: metal/ceramic interface, electron energy loss near edge structure(ELNES), first principles calculation, chemical bonding
TEM specimen: Ion milling TEM-EELS utilized: JEOL4010, Topcon002BF, Gatan Enfina