

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 28 日現在

機関番号： 83906  
研究種目： 基盤研究（C）  
研究期間： 2010～2013  
課題番号： 22560680  
研究課題名（和文） 薄膜における異相界面の理論解析

研究課題名（英文） Theoretical Characterization of Heterointerfaces in Thin Films

## 研究代表者

フィッシャー・クレイク（FISHER CRAIG）  
一般財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 上級研究員  
研究者番号： 80524925

研究成果の概要（和文）：本研究ではエネルギーデバイスを構成する材料の特性に重要な影響を与える異相界面に着目し、先端的理論計算を用いて電子・原子レベルでの解析を行った。これまで研究例が少ない2つの酸化物の間の界面に注目して、幾つかの整合性のよい界面の安定構造や結合力、電子状態などの特性を解明し、実験結果と比較した。具体的には実験で観察された薄膜における粒界・表面または異相界面を系統的に検討した。界面近傍の歪が特性にとって特に重要であることがわかった。これらの結果は材料の構造・特性の解明だけではなく、より効率的な異相界面計算手法の開発にも寄与すると期待される。

研究成果の概要（英文）：Advanced theoretical methods were used to examine the important effect of heterointerfaces on materials used in energy devices. Focus was directed towards interfaces between two oxides as few examples of such studies exist in the literature. Interfaces including grain boundaries, surfaces and heterointerfaces in a number of thin film systems were examined. The effects of strain at the interface were shown to be particularly important. In addition to providing insights into materials structures and properties, this study has provided an important basis for developing efficient methods for systematically studying heterointerfaces of complex oxides.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
22年度	2,200,000	660,000	2,860,000
23年度	600,000	180,000	780,000
24年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：無機材料・物性

キーワード：イオン拡散, 欠陥構造, 電子状態

### 1. 研究開始当初の背景

現在のデバイスはマルチレイヤの酸化物セラミックスで構成される傾向にある。超伝導体、マイクロ電池、固体燃料電池、ガスセンサー、全固体リチウムイオン電池などの性能は、薄膜と基板の間の異相界面の影響を大きく受け、特に界面の結合と結晶方位は重要なパラメータである。現在、世界中で多数の研究者が試行錯誤しながら薄膜デバイスの作製を行っているが、こうして得られる理想的な界面は実材料への適用が難しく、一方で、実材料中界面の原子レベルでの3次元解析も極めて難しい。そのため、異相界面における理論の構築および理想的な界面構造の記述は極めて有意義である。

上記の目標を達成するために本研究では、酸化物の界面シミュレーションに関する我々の豊富な経験に基づき、自ら構築した二つの結晶格子の関係理論による長方形異相界面モデルを用いた。この理論は他の研究者にも使用されているが、従来、二元系酸化物にしか適用されていない。シミュレーション手法としては分子動力学法、格子静力学法と第一原理計算法を用いる。対象とする材料系は重要なエネルギーデバイスにおける異相界面とする。この材料系の計算結果から未知の現象に対する電子・原子レベルの理解を深め、それに基づき電子デバイスの新たな材料設計指針を得ることができると期待する。

### 2. 研究の目的

多層電子デバイスの性能は、薄膜と基板の間の異相界面の影響を大きく受ける。特に界面の結合と結晶方位は重要なパラメータである。本研究では原子レベルシミュレーションを用いて、酸化物間の異相界面の理想的な構造および特性を系統的に検討、界面理論を構築、未知の現象に対する電子・原子レベルの理解を深めすることを目的とする。これらの理論研究により新たなエネルギーデバイスの材料設計方針の獲得および材料開発過程の更なる高効率化に寄与する。

### 3. 研究の方法

本研究では酸化物間の異相界面の理論計算を行うため、異相界面の原子構造を再現する基本セルを作成した。異相界面構造及び局所原子配列の有限温度での振る舞いや不純物を含む格子欠陥の存在状態ならびに安定性に関する定量評価を行った。それらの存在の結果生じる薄膜の結晶性との相関、特に結合力や結晶方位関係との相関を明らかにし、異相界面の結晶方位関係についての包括的な理論を構築した。これらのため、分子動力学(MD)法を用いた膨大な計算を行った。一方、MD法で得られない電子状態(電子密度分

布、点欠陥形成エネルギーなど)を第一原理計算と格子静力学法によって行った。これらの手法で得られた結果を組み合わせ、マクロな材料特性評価につなげることで、最適な薄膜界面の設計指針を確定した。

### 4. 研究成果

まず、薄膜超伝導体の  $\text{BaZrO}_3$  中間層と  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  超伝導体の間の異相界面(図1)及び代表的基板材料  $\text{MgO}$  と  $\text{BaZrO}_3$  の酸化物間の異相界面(図2)の安定性を解析した。手法としては量子理論に基づいた第一原理計算法を主に用いた。特にナノレベルでの薄膜内の結合変化や結晶の整合性に注目し、最も安定な異相界面構造を解明した。また、それぞれの界面から生成された結晶方位の表面構造や界面付近のひずみについて解析し、界面の安定性を支配する要因を検討した。

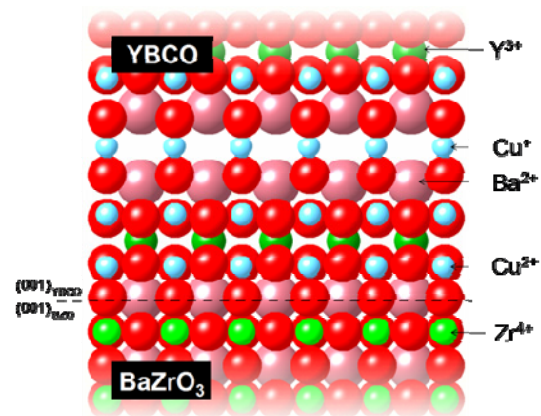


図1  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  と  $\text{BaZrO}_3$  の安定異相界面。

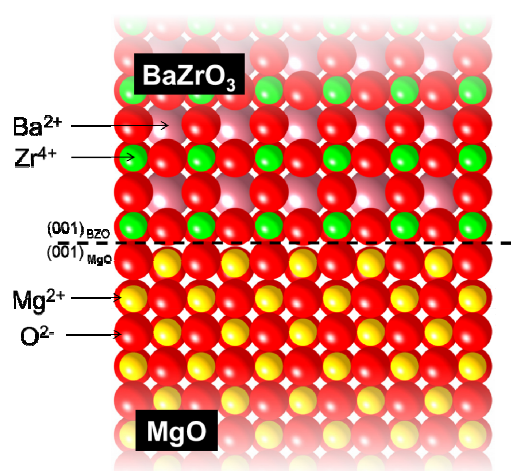


図2  $\text{BaZrO}_3$  中間層と  $\text{MgO}$  基板の安定な異相界面。

特にMgOとBaZrO<sub>3</sub>の異相界面では格子ミスフィットが小さく、BaZrO<sub>3</sub>のZr-O<sub>2</sub>層の酸素準格子およびMgOの酸素準格子がよく一致するため、非常に安定な界面になることがわかった。これは超伝導体が強く基板に接続する要因の1つと考えられる。

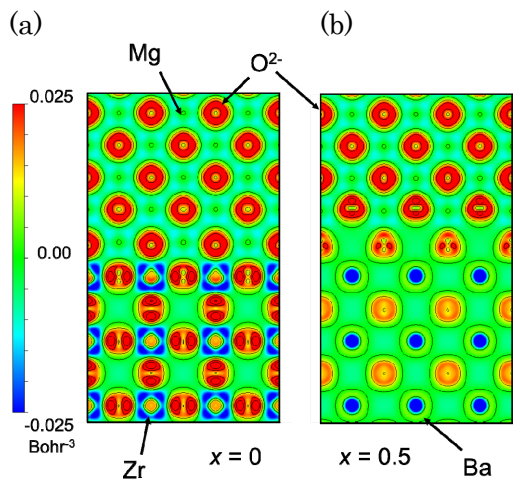


図3 BaZrO<sub>3</sub>中間層とMgO基板の異相界面近傍の差電子密度。(a)BaZrO<sub>3</sub>における(100)Zr-O<sub>2</sub>面および(b)(100)Ba-O面。酸素準格子が界面で連続的に接続している。

また、高性能光触媒の開発を支援するため、LaAlO<sub>3</sub>基盤上のアナターゼTiO<sub>2</sub>薄膜間の異相界面を解析して、特性のよい薄膜の結晶方位関係を研究した。理論計算結果は電子顕微鏡による実験結果とよく一致することが確認できた。異相界面形状とTiO<sub>2</sub>薄膜内におけるドメイン境界(図4)の依存性を世界初で明らかにした。

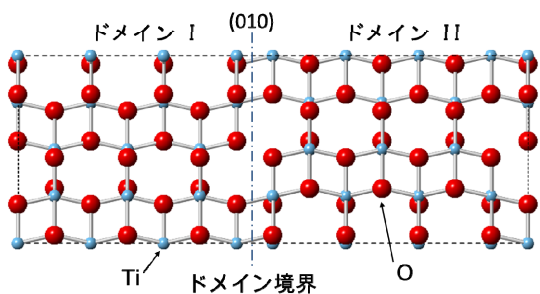


図4 LaAlO<sub>3</sub>基盤上のアナターゼTiO<sub>2</sub>薄膜における(010)90°回転ドメイン境界。

さらに、現在注目されている高性能誘電体BiFeO<sub>3</sub>薄膜の原子構造と分極特性についての計算および解析を行った。異相界面近傍の格子ミスマッチの影響でBiFeO<sub>3</sub>の安定な相が変わり、分極性も変わることを明らかにした(図5)。

また、次世代二次電池用材料の開発に寄与するため、正極材料の薄膜中の界面を計算した。全固体電池の場合、正極材料・電解質材料に固体酸化物が使用されるため、酸化物間の異相界面のリチウムイオン拡散抵抗が充放電やサイクリング特性に大きな影響される。複雑な材料間の異相界面を理論計算で検討する基礎を構築するため、まず候補電極材料の表面構造を系統的に計算した。例として、図6に斜方晶Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>最も安定な表面構造を示している。格子ミスマッチの小さい平坦な酸化物型電解質の面に接続すれば、イオン拡散抵抗を低く抑えることができると考えられる。

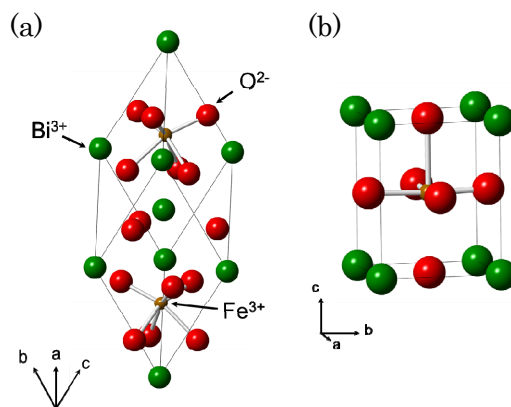


図5 BiFeO<sub>3</sub>の結晶構造:(a)三方晶および(b)正方晶。正方晶が異相界面付近のみに存在し、分極性が薄膜からの距離に依存する。

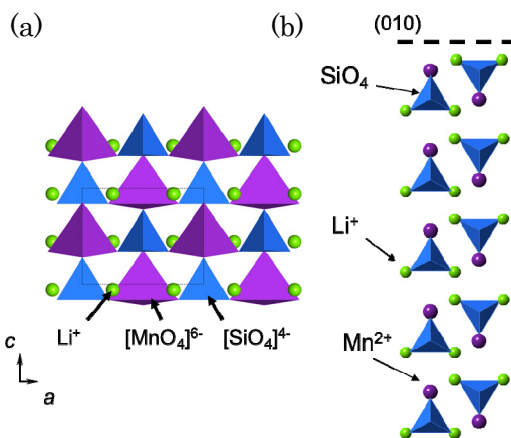


図6 斜方晶型Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>の(a)完全結晶および(b)最も安定な(010)表面の構造。

しかし、より複雑な大きい周期ユニットを持つ異相界面を原子レベルで検討するため、は新しい計算手法の構築が必要である。本研究で得られた成果からこの手法に関する方

針が幾つか得られた。例えば、異相界面を形成する酸化物結晶の終端構造を効率的に探索する必要がある。また、点欠陥（空孔など）の構造の探索手法も構築する必要があることがわかった。

なお、リチウムイオン電池材料の理論計算に関する経験に基づいて図書の1章分およびLi二次電池に関する理論計算のレビュー論文も書いた。

デバイスの性能を改善するため、界面の重要な役割を知り、最適な薄膜界面の設計指針を獲得するツールとして理論計算を用いることが有力であることが示された。

## 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 4 件）

- ① Craig A. J. Fisher, Akihide Kuwabara, Hiroki Moriwake, "Computer Simulation of Coherent BaZrO<sub>3</sub>/MgO Interfaces", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 査読有, 119, 2011, 861-866.
- ② Shijian Zheng, Craig A. J. Fisher, Takeharu Kato, Yuki Nagao, Hiromichi Ohta, Yuichi Ikuhara, "Domain Formation in Anatase TiO<sub>2</sub> Thin Films on LaAlO<sub>3</sub> Substrates", *Appl. Phys. Lett.*, 査読有, 101, 2012, 191602-1-5.

〔学会発表〕（計 11 件）

- ① C. A. J. Fisher, S. Zheng, R. Huang, T. Ogawa, A. Kuwabara, H. Moriwake, M. S. Islam, Y. Ikuhara, "Atomic Level Investigations of Interfaces of Lithium Ion Battery Cathode Materials", *Munich Battery Discussions: Lifetime and Ageing of Battery Materials and Systems*, 2013年3月14日ドイツ, ガーヒング. [招待講演]
- ② C. A. J. Fisher, A. Kuwabara, H. Moriwake, H. Oki, Y. Ikuhara, "Modeling of Oxide Interfaces", *36th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2012)*, 2012年1月24日, 米国, デイトナビーチ. [招待講演]
- ③ クraig・フィッシャー, 桑原彰秀, 森分博紀, 「原子レベルによる BaZrO<sub>3</sub>/MgO 異相界面の構造・特性」第21回日本MRS学術シンポジウム, 2011年12月19日, 横浜市.

〔図書〕（計 1 件）

- ① M. Saiful Islam and Craig A. J. Fisher, "Energy Materials: Lithium Ion Batteries", Chap. 4, pp. 109-129 in *Computational Approaches to Energy Materials*, 1st ed., A. Walsh, A. A. Sokol and C. R. A. Catlow (eds), John Wiley & Sons, Ltd. 2013.

〔産業財産権〕

- 出願状況（計 0 件）
- 取得状況（計 0 件）

〔その他〕

学会委員会

- ① Symposium D-5 "Advanced Computational and Materials Science", *International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials (IUMRS-ICEM2012)*, 横浜市, 2012年.
- ② セッション H 「計算機シミュレーションによる格子欠陥やナノ構造の解明：新規材料創製を目指して」, 第21回日本MRS学術シンポジウム, 横浜市, 2011年.
- ③ セッション I 「計算機シミュレーションによる格子欠陥やナノ構造の解明：新規材料創製を目指して」, 第20回日本MRS学術シンポジウム, 横浜市, 2010年.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

フィッシャー・クraig (FISHER CRAIG)

一般財団法人ファインセラミックスセンター・ナノ構造研究所・上級研究員

研究者番号：80524925