

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25820009

研究課題名(和文) 金属/酸化物ヘテロ界面の第一原理モデリングに関する研究

研究課題名(英文) First-principles modeling study of metal/oxide heterointerface

研究代表者

松中 大介 (Matsunaka, Daisuke)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60403151

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 1,400,000円

研究成果の概要(和文)：金属/酸化物ヘテロ界面としてAg/MgO(100)およびCu/MgO(100)を考え、コヒーレント界面モデルを用いて第一原理計算による剥離変形とすべり変形に対する界面の応答を解析し、金属原子がMgOの酸素原子直上に配位する場合とMg原子直上に配位する場合に対して得られたデータをフィッティングすることで界面原子間ポテンシャルを構築した。界面原子間ポテンシャルを用いた界面き裂進展のMD解析から、共有結合性の強い金属-酸素間界面相互作用のために界面近傍の金属側にき裂は進展し、界面のためにき裂からの転位の射出が抑制され、金属母相中のき裂進展に比べて荷重は低く破壊靱性が低いことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：First-principles calculations of Ag/MgO(100) and Cu/MgO(100) heterointerfaces were carried out. Empirical interatomic potential functions were constructed based on the obtained first-principles calculation results with respect to the interfacial cleavage and sliding for the coherent interface models of O-atop and Mg-atop. Using the interfacial interatomic potentials, molecular dynamics analyses of crack propagation at metal/oxide interface were performed. It was found that a crack propagates into the metal region near the interface because of the strong covalent interfacial interaction between metal and oxygen atoms and the dislocation emission from the crack tip is suppressed due to the interface, leading to low fracture toughness of the heterointerface than the metal matrix.

研究分野：計算材料科学

キーワード：第一原理計算 ヘテロ界面 原子間ポテンシャル 界面強度 き裂進展

### 1. 研究開始当初の背景

微細化・集積化が進む電子デバイスのサイズは原子レベルにまで達し、デバイスにおける表面や界面の割合は飛躍的に増加している。金属や酸化物など異なる物質間のヘテロ界面は、電子デバイスだけでなく、複合材料、薄膜、磨耗・耐食コーティング、触媒など様々な用途に用いられており、その界面特性が重要な役割を果たしている。価電子が伝導電子として自由に動きまわる金属と、価電子が酸素原子の周囲に局在してイオン結合を生じる酸化物のように、電子状態が著しく異なる物質間の境界で現れるヘテロ界面の電子状態を解明することは高機能性界面の開発に不可欠であり、さらに密着特性や界面強度についての微視的な理解はヘテロ界面を有する先端デバイスの信頼性を評価し向上させるために極めて重要である。

ヘテロ界面においては構成する異種材料間で弾性率や結晶構造が異なるため、その界面の力学的応答の理解は一般的に複雑である。これまでも計算力学的解析手法を用いた様々な研究が行われており、有限要素解析による界面き裂近傍の応力場の解析や、経験的ポテンシャルを用いた分子動力学 (MD) シミュレーションによる界面転位の発生機構や剥離き裂の進展挙動に関する原子論的研究が行われている。一方で、金属/酸化物ヘテロ界面のように固体の結合様式が大きく異なる物質間の界面に対しては、どのような界面結合状態が生じるかは重要な基礎的問題である。そのため、電子状態を高精度に決定できる第一原理計算を用いてヘテロ界面に対する解析が精力的に行われてきた。近年では、界面に対する変形的第一原理計算が行われ、界面結合に対する理想強度や変形挙動が解析されている。また、第一原理計算によって得られた界面結合から古典的 MD 用の界面原子間ポテンシャルを構築することも試みられている。しかしながら、これまでのヘテロ界面に対する第一原理計算の多くは、その比較的大きな計算コストのために、整合性良く密着した界面構造を仮定したモデルが用いており、材料間の格子定数の違いに起因するミスフィットの効果は無視されてきた。実際のヘテロ界面の多くはミスフィットを持っており、界面結合におけるミスフィットの効果を検討する必要がある。金属/酸化物界面の密着特性を理解するためには、理想的なコヒーレント界面構造に対する解析に加えて、界面結合のひずみ依存性、ミスフィット依存性、酸素欠損やキックの効果を明らかにすることが重要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、金属/酸化物界面の界面結合と密着特性、界面での転位の運動やき裂の進展挙動を第一原理計算および MD シミュレーションを援用して電子論的・原子論的な観点から解明し、異種材料界面に対して固有の界

面結合状態を高精度に考慮した第一原理モデリング手法を構築することを目的とする。

### 3. 研究の方法

金属/酸化物ヘテロ界面の界面結合の解析には、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を適用する。本研究では第一原理計算コード VASP を用い、交換相関エネルギーには一般化密度勾配近似 (GGA) を適用し、PAW 法を用いた。界面を記述するためにスーパーセル中に真空層を含むスラブモデルを適用する。Fig. 1 に典型的な Ag/MgO(100)界面のスラブモデルを示す。第一原理計算から得られる Ag と MgO の格子定数にはミスフィットが2%以下であるためコヒーレント界面モデルを適用している。

第一原理計算から得られた界面結合に基づいて界面相互作用ポテンシャルを構築し、それを用いた分子動力学 (MD) シミュレーションによって界面近傍での破壊挙動を解析する。2 相モデルに対して、貫通形欠陥を導入して引張変形を与えた際の挙動を解析した。Ag 原子間には Williams らによる EAM 型の原子間ポテンシャルを適用し、MgO に対しては Buckingham ポテンシャルを用いた。

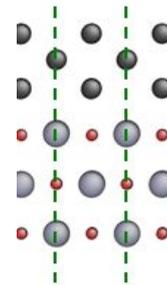


Fig. 1 Ag/MgO(100)界面スラブモデル。Ag 原子が O 原子の直上に配位した場合。黒色の原子は Ag、灰色の原子は Mg、赤色の原子は O をそれぞれ表している。

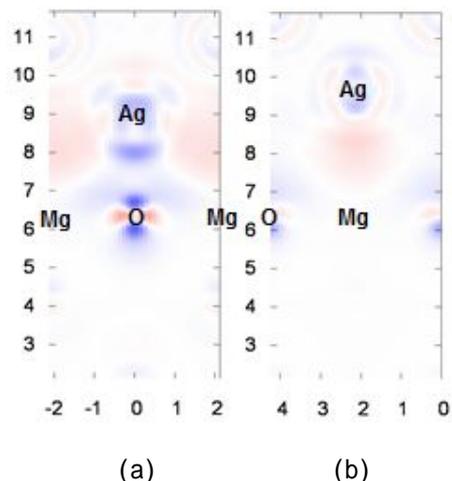


Fig. 2 Ag/MgO(100)界面の界面結合に関する差電荷密度マップ。(a) O 原子直上配位の場合と (b) Mg 原子直上配位の場合の第一原理計算による解析結果。

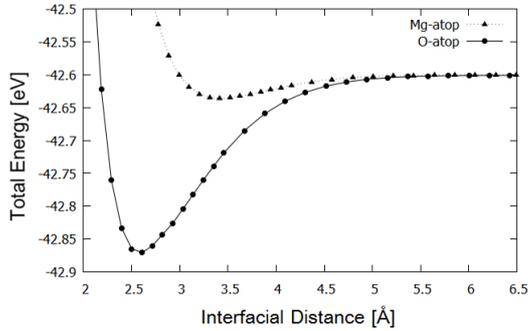


Fig. 3 界面距離に対する Ag/MgO(100)界面のエネルギー変化.それぞれの曲線は O 原子直上配位と Mg 直上配位に対する第一原理計算の解析結果.

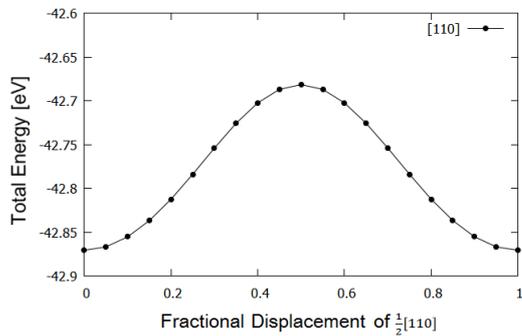


Fig. 4 Ag/MgO(100) 界面に対する [110] 方向へのすべりの界面 -表面の第一原理計算の解析結果

#### 4. 研究成果

第一原理計算によって Ag/MgO(100)界面の結合状態を解析した結果, Ag 原子が O 原子直上に配位する場合と Mg 原子直上に配位する場合では結合様式が異なり, O 原子直上配位の方が強い界面結合を生じた. Fig. 2 にそれぞれの界面結合に対する差電荷分布の解析結果を示す. これらは Ag および MgO の各表面からヘテロ界面を形成する際に生じる電荷密度の変化を示している. O 原子直上配位の場合, 局所的な電荷密度の変化が現れており共有結合的な Ag-O 結合を示唆している. 一方, Mg 原子直上配位では, O 原子直上配位で見られた共有結合的な相互作用は見られず, Mg 原子によって静電的に誘起された広がった鏡像電荷が現れている. 各界面結合に対して, 金属層と酸化物層を剛体的に移動させることで, 界面距離または(110)方向へのすべりのそれぞれに対するエネルギー変化を Fig. 3 と Fig. 4 に示す. Fig. 3 より強い共有結合的な界面結合を反映して Ag-O 相互作用はポテンシャルの形状が深く, 結合距離は 2.6 と比較的短い. また Ag-Mg 相互作用は浅いポテンシャル形状を示しており結合距離は 3.3 であり Ag-O により大きい. このよ

うな界面結合に対する第一原理計算の結果に基づいて界面相互作用ポテンシャル関数を構築した.

次に, 構築した界面相互作用ポテンシャルを用いて, 金属/酸化物ヘテロ界面近傍でのき裂伝ば挙動の MD シミュレーションを実行した. 金属層の界面近傍に貫通型欠陥を導入し, K1 モードの変位を与えることでその欠陥からのき裂進展を解析した. Fig. 5 に MD シミュレーションのスナップショットを示す. Fig. 5(a)に見られるように, 初期においてはき裂先端から(111)面の沿って転位が射出されている. しかし, 転位が界面に到達した後, 界面と転位が反応するためには, 界面にステップを形成する必要があるため, Ag-O 界面結合が消失してしまうため, さらにき裂先端からの転位射出は抑制される. そして, (111)面以外の原子面での転位の発生やシャッフリングなどによってき裂先端は複雑な原子配列になり, き裂先端が鈍化しながら進展する挙動がみられた. Ag 単結晶に対して同様の解析モデルを用いた MD シミュレーションを行ったところ, き裂から多数の転位射出が発生して, 負荷荷重は Ag/MgO(100)界面がある場合に比べて大きかった. この解析結果から, 強い Ag-O 界面結合を持つ金属/酸化物界面の場合, き裂からの転位射出が抑制されることによって界面近傍での破壊靱性が低くなる可能性があることが考えられる.

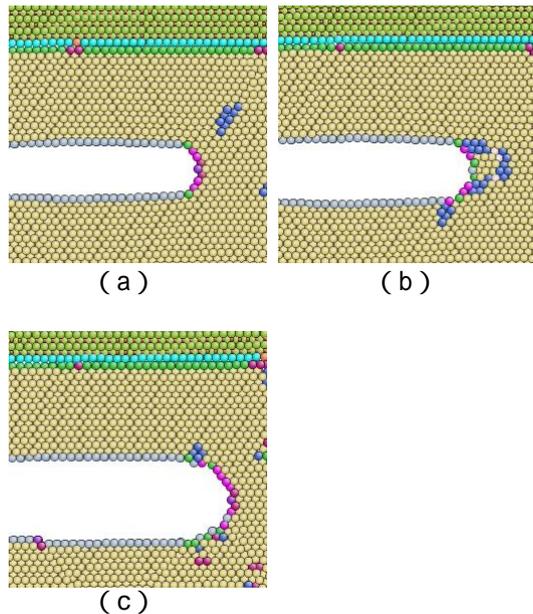


Fig. 5 Ag/MgO(100)界面近傍でのき裂進展 MD シミュレーションのスナップショット. 各原子は配位数によって色付けされている. 黄色の原子は配位数 12 の Ag 原子であり, 水色の原子は界面 Mg 原子, 緑色の原子は MgO 母相内の Mg 原子である.

## 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 0 件)

〔学会発表〕(計 6 件)

D. Matsunaka and Y. Shibutani, A First-principles Study of Twin Boundary and Surface Energies of Magnesium Alloys, The 5th International Conference on Computational Methods (ICCM2014), 2014 年 7 月 28 日 ~ 2014 年 7 月 30 日, Cambridge, UK.

松中 大介, 渋谷 陽二, マグネシウム合金の双晶境界および表面に対する添加元素の効果に関する第一原理計算, 日本機械学会 M&M2014 材料力学カンファレンス, 2014 年 7 月 18 日 ~ 2014 年 7 月 21 日, 福島大学.

松中 大介, 渋谷 陽二, 第一原理計算を用いた Mg 基 LPSO 構造の溶質濃化層相互作用に関する解析, 日本材料学会第 19 回分子動力学シンポジウム, 2014 年 5 月 16 日, 福岡大学.

松中 大介, 原子・分子シミュレーションによる材料開発, 第 70 回機械工学系技術交流会, 2014 年 5 月 9 日, 大阪大学.

松中 大介, 電子・原子レベルからのものづくりのための計算科学 CAE 手法の構築, 第 1 回材料科学に関する研究交流会, 2014 年 4 月 27 日 京都工芸繊維大学.

松中 大介, 渋谷 陽二, Mg 基 LPSO 構造の溶質濃化層に関する第一原理解析, 日本物理学会第 69 回年次大会, 2014 年 3 月 27 日 ~ 2014 年 3 月 30 日, 東海大学.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

松中 大介 (DAISUKE MATSUNAKA)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 60403151

(2) 研究分担者

( )

研究者番号:

(3) 連携研究者

( )

研究者番号: