



アモルファス金属酸化物にある普遍的な中距離秩序

西尾 憲吾*・宮崎 剛英*・中村 恒夫*

Universal Medium-Range Order of Amorphous Metal Oxides

Kengo Nishio*, Takehide Miyazaki* and Hisao Nakamura*

Key words: Amorphous solid, Metal oxide, Ab-initio molecular dynamics simulation

1. はじめに

近年, HfO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , In_2O_3 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 , Cu_2O などのアモルファス金属酸化物が注目されている。トランジスタやメモリなどの絶縁膜や太陽電池の透明導電膜などへの応用が期待されているからである。これらアモルファス金属酸化物の電子物性を解明するために、第一原理電子状態計算が用いられることがある。高い精度でアモルファス材料の電子物性を計算するには、電子状態計算の精度が重要であることは言うまでもないが、対象とする構造モデリングの精度も重要であろう。並進対称性を持つ結晶構造では、数個から数十個の原子からなるシミュレーションセルでその構造を完全に記述できる。しかし、並進対称性が存在しないアモルファス構造では、シミュレーションセルに何個の原子を入れれば十分であるのか明確ではない。また、同じ原子数から成るサンプルでも、例えば液体を急冷してアモルファス構造を作成すると、サンプルごとに異なった構造が得られるため、どのサンプルがもっともらしい構造をとっているのかを判断する必要がある。しかし、何を持ってもっともらしい構造であると判断すればよいのか、その判断基準は明確ではない。

アモルファス金属酸化物の構造モデリングの精度を高めるためには、アモルファス金属酸化物の原子構造はどうあるべきかという物性物理学の根源的課題の一つに立ち戻る必要がある。この問題は一朝一夕で答えが出るものではないが、この問題に取り組むための布石として、アモルファス金属酸化物の原子構造を包括的に捉えた「二重ランダム充填構造」という新しい考

え方を我々はこれまでに提案した¹⁾。本稿では、この考え方を紹介する。

2. 幾何学的な考察に基づく予想

複雑な物理現象を理解する上で、より単純な系に関する知見がヒントになることがしばしばある。本稿で対象とする金属酸化物は、金属と酸素からなる二成分系である。そこで、より単純な、単成分系の結晶およびアモルファス構造に関する考察から始めることにする。希ガスや金属元素といった単成分系の原子構造は、主に原子間の斥力、すなわち、排除体積効果によって決められており、球を密に充填した構造に類似した構造をとることが知られている。例えば、Ar, Ni, Cuなどの結晶は面心立方構造(fcc構造)、FeやTaなどの結晶は体心立方構造(bcc構造)、Ti, Zr, Hfなどの結晶は六方最密充填構造(hcp構造)をとる。一方、液体やガラスなどのアモルファス状態では、これらの元素は球をランダムに充填して得られる構造に類似した構造をとることが知られている^{2~4)}。実際、希ガスや金属元素のアモルファス構造には、球のランダム充填構造の特徴である「五角両錐形構造」が多く含まれていることが知られている(図1)。すなわち、五角両錐形的な秩序は、金属や希ガス元素のアモルファス構造に存在する普遍的な秩序であるといえる。また、結晶の並進対称性と相容れない五回対称性を持つ五角両錐形構造は、アモルファス構造の起源であるといえる。

次に、上述の単成分系に関する知見と結晶金属酸化物の構造から、アモルファス金属酸化物の構造がどうあるべきかを予想してみる。まずは、コランダム型酸化物(Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 など)の例として、 Al_2O_3 の構造について述べる。多くの教科書に(例えば⁵⁾、「結晶 Al_2O_3 は、O原子が作る歪んだ hcp 構造の隙間を Al

* 国立研究開発法人産業技術総合研究所ナノシステム研究部門
Nanosystem Research Institute, AIST

原子が占有した構造をとっている。」と書かれている(図 2a)。この事実と単成分系に関する知見から、アモルファス Al_2O_3 の構造を、O 原子が作るランダム充填構造の隙間を Al 原子が占有しているもの、と予想することは合理的であろう⁶⁾。しかし、研究を進めるにしたがって、この考え方だけでは不十分であることが明らかになった。そこで、コランダム型酸化物の構造を再考することにした。教科書の考え方では O 原子に注目しているが、逆転の発想、すなわち Al 原子に注目して結晶 Al_2O_3 の構造を眺めたところ、Al 原子が作る歪んだ bcc 構造の隙間を O 原子が占有している、とみなすことも可能であることに気が付いた(図 2b)。この考え方と教科書の考え方とを組み合わせると、さらに新しい考え方にたどり着く。すなわち、結晶 Al_2O_3 の構造を、O 原子が作る歪んだ hcp 構造と Al 原子が作る歪んだ bcc 構造の重ね合わせ、とみなす考え方である。このような構造を二重結晶性充填構造とよぶことにする。

コランダム型酸化物以外の結晶酸化物の構造も調べてみると、多くの酸化物が二重結晶性充填構造をとっていることが明らかになった。例えば、キュープライ

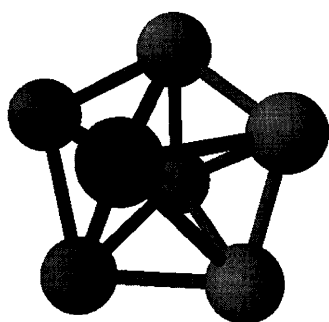
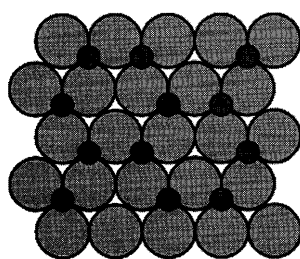
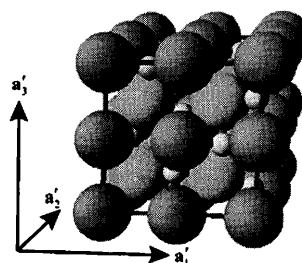


図 1 球のランダム充填構造に多く含まれる五角両錐形構造。結晶の並進対称性と相容れない五回対称性を持つため、この構造がアモルファス構造の起源であるといえる。



(a)



(b)

図 2 Al_2O_3 のコランダム構造。(a) O 原子に注目した考え方。大きな円は O 原子で、歪んだ hcp 構造をとっている。小さな円は hcp 構造の隙間を占有する Al 原子。(b) Al 原子に注目した新しい考え方。大きな球は Al 原子で、歪んだ bcc 構造をとっている。小さな球は bcc 構造の隙間を占有する O 原子。

ト型酸化物(Cu_2O と Ag_2O)は金属の fcc 構造と酸素の bcc 構造の重ね合わせ、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は金属の歪んだ hcp 構造と酸素の歪んだ hcp 構造の重ね合わせ、希土類 C 型酸化物(In_2O_3 , Mn_2O_3 , Sc_2O_3 など)は金属の歪んだ fcc 構造と酸素の欠陥を含んだ単純立方構造の重ね合わせ、ルチル型酸化物(TiO_2 , CrO_2 , MoO_2 など)は金属の歪んだ bcc 構造と酸素の歪んだ hcp 構造の重ね合わせ、バデレイイト型酸化物(HfO_2 , ZrO_2)は金属の歪んだ fcc 構造と酸素の歪んだ hcp 構造の重ね合わせとみなすことができる。結晶状態で二重結晶性充填構造をとっていることから、アモルファス金属酸化物の構造を改めて予想すると、金属のランダム充填構造と酸素のランダム充填構造の重ね合わせという考え方にたどり着く。このような構造を二重ランダム充填構造とよぶことにする。

3. 計算機実験による検証

アモルファス金属酸化物の二重ランダム充填構造という考え方が妥当であるかどうかを検証するために、OpenMX(無償で使える国産プログラム⁷⁾)を使用して、第一原理分子動力学シミュレーションを行った。コランダム型酸化物の例として Al_2O_3 , Ga_2O_3 , 希土類 C 型酸化物の例として In_2O_3 , ルチル型酸化物の例として TiO_2 , バデレイイト型酸化物として HfO_2 と ZrO_2 , キュープライト型酸化物の例として Cu_2O のアモルファス構造モデルを、液体を急冷することによって作成した。また、球のランダム充填構造の例として Lennard-Jones ポテンシャルで相互作用する粒子系(LJ 系)のアモルファス構造、半導体酸化物の例としてアモルファス SiO_2 の構造モデルも作成した。

作成した構造モデルを金属副格子と酸素副格子に分け、それぞれを別々にボロノイ多面体法によって解析した。副格子を解析することは、第二近接原子間距離

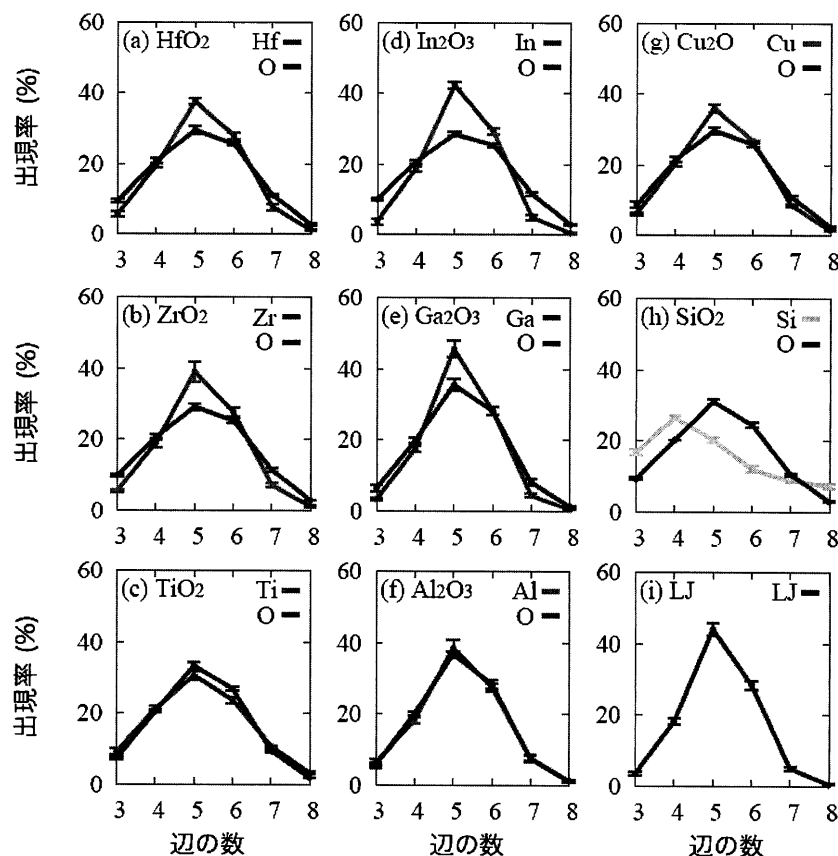


図3 ボロノイ多面体を構成する面の形の分布.

以上に長い距離の秩序, すなわち, 中距離秩序を解析することに相当する. 図3にボロノイ多面体を構成する面の形の分布を示す. まずは球のランダム構造の例であるLJ系の結果について説明する. LJ系の分布は五角形にピークを持っている. 五角形の面は五角両錐形構造に対応するため, この結果は, LJ系のアモルファス構造が五角両錐形構造を多く含んでいることを意味している. 次に, 金属酸化物の分布を見ると, 金属原子種や金属と酸素の成分比によらず, 金属と酸素副格子はどちらも五角形にピークを持っていることが分かる. この結果は, 金属と酸素副格子はそれぞれ球のランダム充填構造に類似していることを示している. このことから, アモルファス金属酸化物の原子構造を二重ランダム充填構造とみなしてよいといえ, また, 五角両錐形秩序はアモルファス金属酸化物に普遍的に存在する中距離秩序であるといえる. 五角両錐形構造の例として, 図4にアモルファスHfO₂に見つかった五角両錐形構造を示す. 一方, 半導体酸化物であるアモルファスSiO₂では, Si副格子は四角形にピークを持つ. このことから, アモルファスSiO₂はアモルファス金属酸化物とは異なる構造をとっていることがわかる.

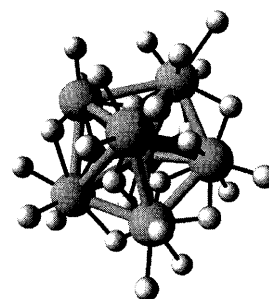


図4 アモルファスHfO₂に見つかったHf原子が作る五角両錐形構造. 大きな球はHf原子. 小さな球はO原子.

4. アモルファス金属酸化物の二十面体秩序

二十面体の美しい対称性は, 古くはギリシャ時代から人々を魅了し, 人々の考え方や芸術に影響をおよぼしてきた⁸⁾. 液体金属や金属ガラスの研究においても二十面体は重要な役割を果たしており, 局所二十面体構造が存在するという理論予想と実験によるその検証によって, 液体金属の構造の理解は進んできた⁴⁾. 五角両錐形構造は二十面体構造の破片であるから, アモルファス金属酸化物にも局所二十面体構造が存在するかもしれない. そこで, 二十面体秩序パラメータ W_6 によって, アモルファス金属酸化物の二十面体秩序を

調べた。図5にその結果を示す。二十面体秩序が高いほど W_6 は小さな値をとることから、金属副格子は酸素副格子よりも二十面体秩序が高いことがわかる。特に、In や Ga 副格子は LJ 系と同程度の値をとっている。例として、アモルファス Al_2O_3 に見つかった Al 原子の二十面体構造と O 原子の二十面体構造を図6に示す。Al 副格子の二十面体秩序は高いため、Al 原子の局所二十面体構造が数多く存在し、例ではそれらが数珠つなぎになっている。シミュレーションによるこれらの結果が、アモルファス金属酸化物の局所二十面体構造を実験で観測するための動機となれば幸いである。

5. まとめと展望

本稿では、アモルファス金属酸化物の原子構造を包括的に捉えた「二重ランダム充填構造」という新しい考え方を説明した。この考え方は、より詳細にアモルファス金属酸化物の原子構造を解明するための礎石となる。実際、二重ランダム充填構造をとっているとい

うことは、球のランダム充填構造を解析するために開発された方法が、アモルファス金属酸化物の構造解析にも有効であることを意味している。また、アモルファス金属酸化物に局所二十面体構造が存在するという結果は、構造モデリングの高精度化に関して、直観的な指針を与えてくれる。例えば、アモルファス HfO_2 に関する過去の研究では、 $Hf_{32}O_{64}$ 系を使用している場合が多くあるが、仮にこの系が Hf 原子の局所二十面体構造を1個だけ含んでいるとすると、40%以上もの Hf 原子が局所二十面体構造に関与していることになる。したがって、局所二十面体構造の統計を正しく再現するには、少なくとも $Hf_{32}O_{64}$ 系よりも大きな系を使用する必要がある。では、アモルファス金属酸化物をモデリングするには、いったいどのくらい大きな系を扱えば十分といえるのであろうか？ この問題に答えるためには、サンプル依存性を考慮しながらシステムサイズ依存性を考える必要がある。まさにこの点が、アモルファス構造モデリングの難しい点であり、また、面白い点であろう。今後は、二重ランダム充填構造という考え方を足場として、「アモルファス金属酸化物の原子構造はどうあるべきか」という物性物理学の根源的課題に取り組むと同時に、アモルファス金属酸化物の構造モデリング技術の高精度化に取り組む予定である。

参考文献

- 1) K. Nishio, T. Miyazaki, and H. Nakamura: Universal Medium-Range Order of Amorphous Metal Oxides, *Phys. Rev. Lett.*, **111**, 155502(2013)
- 2) J. Bernal: The structure of liquids, *Proc. R. Soc. A* **280**, 299 (1964)
- 3) J. Finney: Random packing and structure of simple liquids I. The geometry of random close packing, *Proc. R. Soc. A* **319**, 479 (1970)

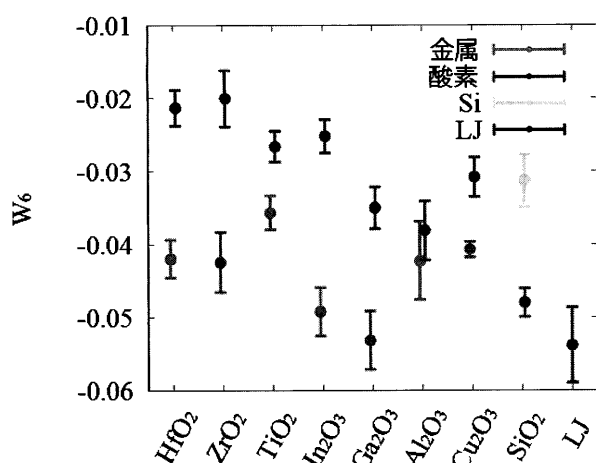


図5 二十面体秩序パラメータ(W_6)。

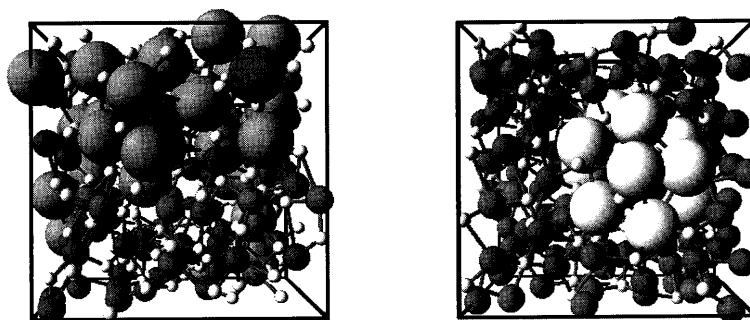


図6 アモルファス Al_2O_3 に見つかった二十面体構造。(左図)大きな球はAl原子の二十面体構造。中くらいの球はその他のAl原子。小さな球はO原子。(右図)大きな球はO原子の二十面体構造。中くらいの球はその他のO原子。小さな球はAl原子。

- 4) Y.Q. Cheng and E. Ma: Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses, *Prog. Mater. Sci.*, **56**, 379 (2011)
 - 5) A. F. Wells: *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press (2012)
 - 6) R. Manaila, A. Dévényi, and E. Candet: Structural order in amorphous aluminas, *Thin Solid Films*, **116**, 289 (1984).
 - 7) <http://www.openmx-square.org/>
 - 8) 一松信：正多面体を解く，東海大学出版会 (2002)
-