

分子シミュレーションによる複酸化物の表面・界面

久保百司・高見誠一・宮本 明

東北大学大学院工学研究科材料化学専攻 ☎ 980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 07

(1999 年 10 月 12 日受理)

Surfaces and Interfaces of Metal Oxides : A Molecular Simulation Study

Momoji KUBO, Seiichi TAKAMI and Akira MIYAMOTO

Department of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Tohoku University
Aoba 07, Sendai, Miyagi 980-8579

(Received October 12, 1999)

Artificial construction of atomically defined metal oxide layers is important in making electronics devices including high temperature superconducting oxide films, magnetic and optical devices. Hence, the atomistic understanding of the epitaxial growth process of metal oxide surfaces is desired to fabricate atomically controlled structure that exhibits unexplored and interesting physical properties. Recently, computational chemistry has played an important role to clarify the nature and property of various materials. However its targets are limited to the materials of which structures are already known experimentally. In order to realize the theoretical design of novel materials with unexplored and interesting properties, the prediction of completely new structures by using the computational chemistry is essential. However, no theoretical simulations have been devoted to the prediction of new structures. Hence, we developed a new crystal growth simulator MOMODY based on molecular dynamics approach and applied it to the investigation on various epitaxial growth processes of metal oxide thin films in order to design completely new structures.

1. 緒 言

シリコンを基礎にしたエレクトロニクス技術は、集積度の向上により限界に近いところまでの開発が進んでいる。特に、メモリー素子を構築するキャパシターの微小化、微小領域で発生する熱の問題など現在のエレクトロニクス技術を根本から見直すことが早急の課題となっている。一方、1986年の酸化物高温超伝導体の発見以後、ペロブスカイト型複酸化物の研究が急成長をとげ、高温超伝導性に加え、高・強誘電性、巨大磁気抵抗など、遷移金属を含む複酸化物において新規な物性を示す物質が相次いで発見されており、酸化物エレクトロニクス材料は従来のシリコン半導体の限界を打破できる次世代材料として大きな注目をあびている。

このような超機能の実現には、異なる機能を持つ原子層を1層～数原子層オーダーで人工的に積み上げた酸化

物人工超格子を創製することが必須となる。ただし、無限ともいえる原子の配列、原子層の積層パターンから、超機能性を有し次世代エレクトロニクス材料となりうる人工超格子構造を実現、開発するには、厳密な理論に基づく原子レベルでの構造設計が必須であり、人工超格子の理論設計に対する期待が高まっている。実際、近年では SrTiO_3 、 BaTiO_3 などペロブスカイト型複酸化物のバンド構造や強誘電性などの解明を目的とした理論計算が盛んに行われるようになってきた。しかし、その一方で酸化物高温超伝導体発見以来の10年以上にもわたる膨大な研究にもかかわらず、未だエレクトロニクス応用の基本素子（ジョセフソントンネル接合）が開発されていない最大の理由は、原子レベルで平坦かつ均一な絶縁体-超伝導体界面が構築できていないことにあることが明らかにされてきた。つまり、酸化物人工超格子の原子レベル設計に求められていることは、人工超格子の物性予測のみならず、酸化物人工超格子の機能発現に係わる2次元エピタキシャル成長機構を理論化学的に解明し、いか

に原子レベルで平坦かつ均一なヘテロ接合を構築できるか、どのような積層パターンが安定なヘテロ接合となるか、理想的な界面構造を実現する最適なバッファ層は何かを明らかにすることである。しかし、そのような原子レベルでの構造制御を可能とする理論計算は全く行われていなかった。

そこで著者らは、酸化物エレクトロニクス材料の表面・界面の原子レベル設計を可能とするために、複酸化物の結晶成長過程をシミュレーションすることが可能な分子動力学計算プログラムを新規に開発することに成功した。本稿では、様々な複酸化物の結晶成長シミュレーションにより予測された酸化物エレクトロニクス材料の表面・界面制御について概説する。

2. 酸化物エレクトロニクス材料の結晶成長過程シミュレータの開発¹⁾

Fig. 1 に著者らが開発した酸化物エレクトロニクス材料の合成過程シミュレーション用新規分子動力学計算プログラム MOMODY のモデル図を示す。基板表面上方から連続的に酸化物分子を析出させることによって、複酸化物の合成過程をシミュレーションすることが可能になっている。本プログラムにおいて、基板の種類、発生させる原子・分子の種類、基板温度、発生させる原子・分子の速度、発生させる原子・分子の個数、発生時間間隔などを自由に変更してシミュレーションすることが可能であり、本プログラムを用いて結晶成長における様々な実験条件を最適化することができる。通常分子動力学法では原子数一定のもとで計算が行われるが、本シ

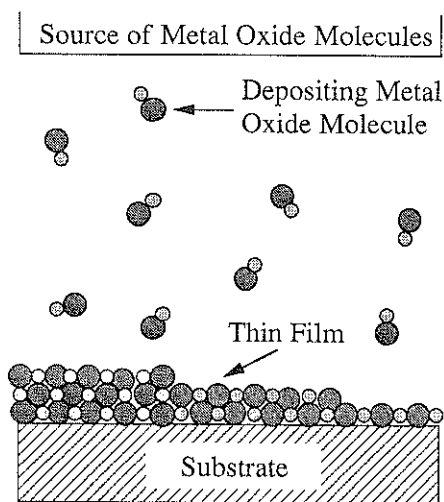


Fig. 1 Model system for simulating the crystal growth process of metal oxide electronics materials.

ミュレータでは連続的に系内の原子数を増加させることを可能にしたことが大きな特徴である。

3. MgO(001)面のホモエピタキシャル成長過程¹⁾

MgO は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ などの酸化物超伝導物質の基板材料やバッファ層、さらに最近ではプラズマディスプレイの2次電子エミッターとして大きな注目をあびている。ここで MgO をバッファ層として使用する場合には、いかに MgO 薄膜を均一かつ平坦に作製できるかが最重要課題である。そこで、著者らの開発した結晶成長シミュレータを MgO(001) 面上の MgO 薄膜の結晶成長に適用した。

MgO(001) 面上に連続的に MgO 分子を降らせて、どのように MgO 薄膜が成長していくかをシミュレーションした。基板温度 300 K でシミュレーションを行ったところ、Mg 原子と O 原子が規則正しく交互に配列した岩塩型構造を維持しながら、MgO 薄膜が時間の経過とともに成長していく様子が明らかとなった。このように基板結晶の構造を感じながら析出分子が整然と堆積していくことをエピタキシャル成長と呼ぶ。しかし、この条件下では成長した MgO 薄膜には大きな欠陥が存在し、均一な一層ずつの薄膜成長ができないことも明らかとなった。

基板温度を 1000 K に上げてシミュレーションを行ったのが Fig. 2 である。ここで図下の STEP とはシミュレーションにおける時間単位である。Fig. 2 に示すように 50000 STEP 後には欠陥のない完全に一層のみの薄膜が形成されていることがわかる。これは、基板温度を上げることにより、析出した MgO 分子の表面拡散が激しくなったことに起因することもわかった。以上の結果より、基板温度が薄膜成長に大きく影響を与え、1000 K ぐらいの高温の方が奇麗な薄膜成長を実現できることが明らかとなった。

4. 自己組織化3次元ナノドットの形成機構の解明 (ハイヤーオーダーエピタキシー)

近年、半導体分野では自己組織化したナノドットを利用した新規なエレクトロニクス材料の開発が注目されており、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面上の ZnO ナノドットが紫外レーザー発光するなど興味深い研究が数多く報告されている。そこで著者らは上記 MOMODY プログラムを活用し、酸化物自己組織化3次元ナノドットの結晶成長過程を検討し、その成長メカニズムを解明した。

ここでは、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0001)$ 面上に MgO 分子を連続的に析出させた場合の結果について説明する。Fig. 3 に温度 1000 K の条件下での結果を示す。図より $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

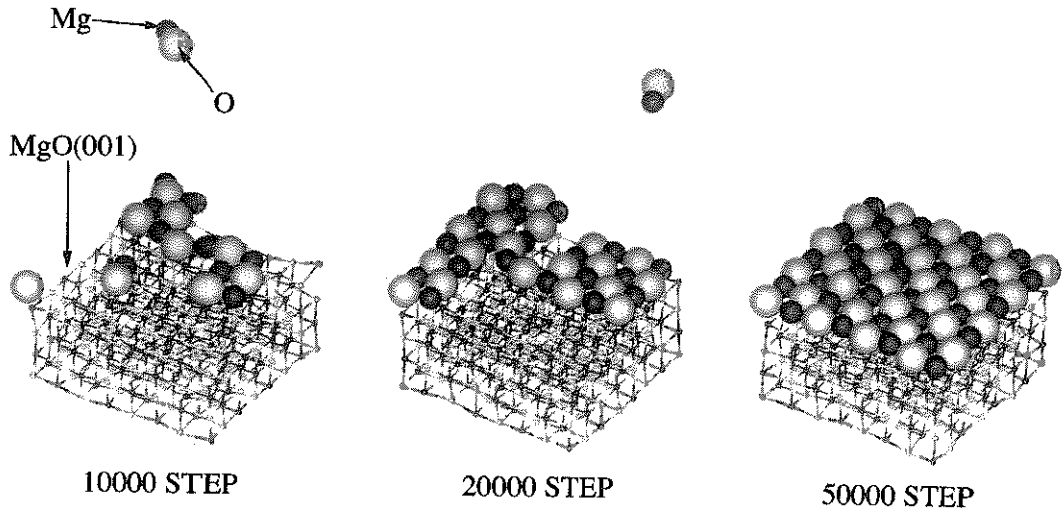


Fig. 2 Crystal growth process of MgO thin films on MgO(001) surface at 1000 K.

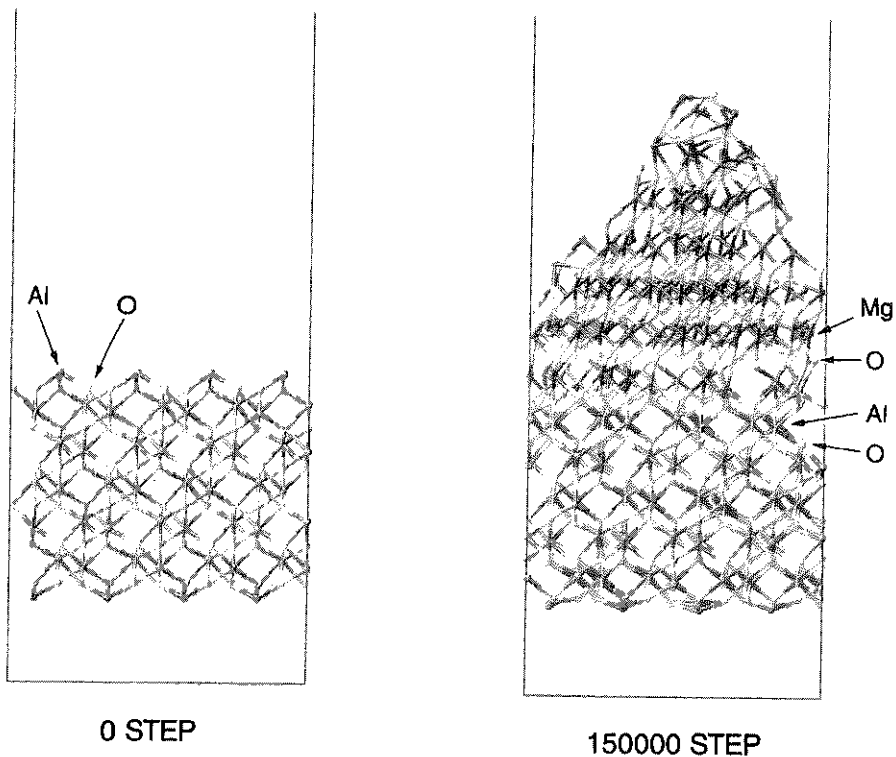


Fig. 3 Crystal growth process of MgO thin films on α - Al_2O_3 (0001) surface at 1000 K.

(0001) 面上に形成された MgO 薄膜は 3 次元成長によりナノドットを形成することが予測された。また、この MgO ナノドットがアモルファス状ではなく結晶構造を維持しており、(111) 配向でエピタキシャルに成長する

ことも明らかとなった。MgO(001) 基板を用いた場合にはその上の MgO 薄膜は 2 次元成長するのに対し、 α - Al_2O_3 (0001) 基板を用いた場合には 3 次元成長によるナノドット構造が形成される。つまり、著者らの開発した

結晶成長シミュレータ MOMODY は、基板によって2次元的薄膜成長と3次元ナノドット成長のどちらが起こりうるかなど全く実験の行われていない系の構造を予測することが可能である。

また、3次元ナノドット構造の形成要因としては、MgO薄膜が不安定な(111)面ではなく安定な(001)面や(011)面を表面に出そうとすることによるものであることも明らかとなった。さらに、 α - Al_2O_3 (0001)面とMgO(111)面の格子定数比は約8.4%もあることから、MgO/ α - Al_2O_3 (0001)界面でこの大きな格子定数比を緩和する現象が起こっているものと考えられる。そこで、この界面構造についても検討したところ、 α - Al_2O_3 (0001)中のAlは通常6配位であるがMgO/ α - Al_2O_3 (0001)界面のAlは4~5配位構造をとることでこの大きな格子定数比を緩和し、エピタキシャルな成長を起こすことも明らかとなった。このような格子定数比の大きい基板と薄膜の間での成長はハイヤーオーダーエピタキシーと呼ばれており、その成長機構を明らかにすることに成功した。ハイヤーオーダーエピタキシーは3次元ナノドット形成の主要因と言われており、著者らの結晶成長シミュレータを用いることで自己組織化3次元ナノドットの原子レベル設計が可能になる。筆者らの本予測が今後実験的に確かめられることを期待している。

5. ジョセフソントンネル接合実現のためのバッファ層の理論設計^{2~4)}

SrTiO_3 は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)などの酸化物高温超伝

導物質の基板材料や強誘電体材料として、近年大きな注目を集めている。しかし、エレクトロニクス応用の基本素子であるジョセフソントンネル接合の実現には、超伝導体-基板(YBCO- SrTiO_3)異種界面に欠陥やミスマッチを極力減少させることが最重要課題となる。そこで著者らは SrTiO_3 (001)基板上に超伝導酸化物であるYBCOを整合性よく積層させるためのBuffer層探索を目的とし、 SrTiO_3 (001)基板上に積層させたBaO層の微細構造を検討した。BaO層は高温超伝導体であるYBCOの構成要素として含まれていることから、BaO層をBuffer層として使用することによってYBCOとの格子マッチングがよくなり、界面での欠陥、ミスマッチなどを減少させることができるものと期待される。

そこで、著者らは TiO_2 層を最表面とする SrTiO_3 (001)上にBaO層を一層積層させた場合と、 TiO_2 層を最表面とする SrTiO_3 (001)上にSrO層を一層挟んだ後にBaO層を積層させた場合について、格子ミスマッチのために界面で感じるStressを調べた(Fig. 4)。図より、直接BaO層をのせた場合には、格子ミスマッチのために約1 GPaもの大きなStressがBaO層と基板の間で働くのに対し、SrO層を一層積層させた後にBaO層を積むと、界面に全くStressが働かず、非常によく格子がマッチングした状態で、BaOを積層できることが明らかになった。 TiO_2 層上にBaO層を直接積層させた場合、界面にYBCOや SrTiO_3 よりも格子定数の大きな BaTiO_3 が形成される。これに対し、SrO層を一層挟むことにより界面での BaTiO_3 の形成を防ぐことができる。これが、本バッ

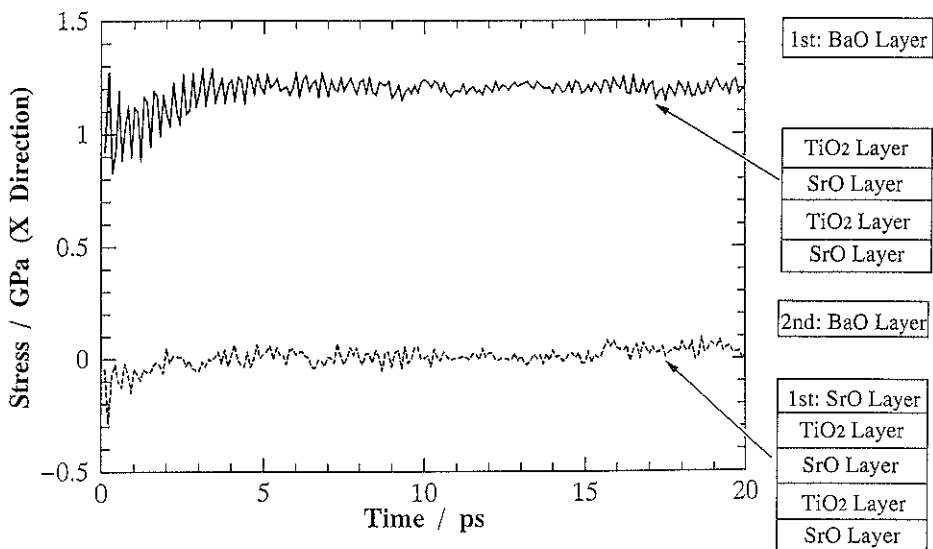


Fig. 4 Stress of BaO/ SrTiO_3 (001) and BaO/SrO/ SrTiO_3 (001) interfaces.

ァー層が有効に働くメカニズムである。以上の結果より、YBCOなどの超伝導酸化物に対して格子マッチングの良好な基板を作成する手段として、 TiO_2 層を最表面とする $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板の上に SrO 層を1層積んだ後に、 BaO 層を積む方法が適切であることが示唆された。このバッファ層の有効性はすでに実験的にも確かめられている。

6. 化学反応を取り扱うことが可能な結晶成長シミュレータの開発⁵⁾

上記で紹介した結晶成長シミュレータでは、酸化物分子の堆積過程による結晶成長過程をシミュレーションすることは可能であるが、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法などの表面化学反応を含んだ結晶成長過程をシミュレーションすることはできない。そこで本研究では結合の解離・生成を許す3体ポテンシャルを新たに開発することによって、表面化学反応を含んだ結晶成長過程を扱える新規なシミュレータを開発した。

ここでは、ゼオライト表面の $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子によるCVD結晶成長過程について検討した例を紹介する。ゼオライトは SiO_2 よりなる酸化物であり、最近ではカリウムなどの金属を内包することにより強磁性が発現するなどエレクトロニクス材料への応用が期待されている。ここでは、ゼオライトの一種であるZSM-5の(010)面を採用

した。ZSM-5の表面は SiOH (シラノール基) で覆われており、ZSM-5(010)面の $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子によるCVD結晶成長シミュレーションでは $\text{Si}(\text{OH})_4 + \text{HO} \cdot [\text{ZSM-5}] \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_3\text{-O} \cdot [\text{ZSM-5}] + \text{H}_2\text{O}$ で示されるような表面化学反応を再現する必要がある。そこで、上記目的のために新しく開発した表面化学反応用結晶成長シミュレータを用いて検討を行った。

シラノール基でターミネートされたZSM-5(010)表面上に12個の $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子を配置し、分子動力学計算を行った。Fig. 5にその計算結果を示す。30000ステップの計算後には、表面シラノール基 SiOH と $\text{Si}(\text{OH})_4$ 分子の間で脱水反応が起こり、気相中に水分子が蒸発していく様子が再現されている。また、その結果として新規な Si-O-Si 結合が表面上に生成している様子も確認できる。つまり、本結晶成長シミュレータによって、表面反応を含んだ結晶成長過程もシミュレーションできることが明らかとなった。

7. 粗視化分子動力学法の開発とその結晶成長シミュレーションへの応用

通常の分子動力学法では計算時間の関係上扱える原子数に限界があり、より巨大な系を計算することが可能な新しい計算理論が求められている。そこで、本研究では酸化物エレクトロニクス材料の結晶成長シミュレーション

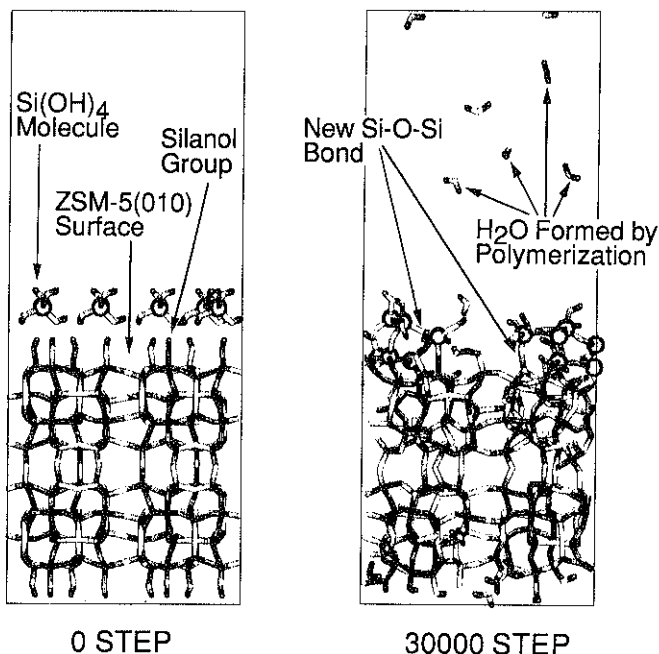


Fig. 5 Chemical vapor deposition process of $\text{Si}(\text{OH})_4$ molecules on ZSM-5 (010) surface.

ンに関して、より大きな系の計算を可能とする粗視化分子動力学法を考案し、そのプログラム開発 (Dual-MOMODY) を行った。

結晶成長シミュレーションでは、基板下部のダイナミックスはそれほど析出粒子の結晶成長過程には大きな影響は与えず、基板温度を一定に保つための熱浴としての役割が大きいと考えられる。そこで、著者らは析出粒子と基板最表面は通常の分子動力学法を用いて計算を行うが、その他の基板下部を粗視化することによって高速計算を可能とする粗視化分子動力学法を考案した。

Table 1 に様々な原子数の系に対する通常の分子動力学法と粗視化分子動力学法を用いた場合の 10000 ステップ計算に必要な実時間を表す。表より粗視化分子動力学法を用いることにより約 10 倍の高速化を実現できていることが理解できる。特に、52920 原子系といった大規模系も現実的な時間内で計算することに成功した。Fig. 6 には、MgO(001) 面上に Au 原子 80 個を温度 300 K の条件下で連続的に析出させた場合の結果を示す。そ

の結果、図に示されるように MgO(001) 面上に Au 微粒子 4 個が分散して形成されるダイナミックスが明らかとなった。通常の分子動力学法を用いる限りでは、計算時間の関係上 MgO(001) 面上における Au 微粒子 1 個の形成過程をシミュレーションするのが限度であり、粗視化分子動力学法の活用により初めて高分散 Au 微粒子の形成過程ダイナミックスを解明することに成功した。

8. 量子分子動力学計算プログラムの開発⁶⁾

近年、経験的なポテンシャル関数を使用せずに、量子化学的に系の電子状態を解き、そこから得られる原子間力に従って、系のダイナミックスを求める量子分子動力学法が注目されている。実際、CVD 法などの表面反応を含む結晶成長過程を精密に取り扱うには、種々の温度条件下で電子状態をも考慮した分子動力学計算を行う必要がある。そのような方法として第一原理分子動力学法が最も有名であるが、現実的には数百~数千原子以上を計算しなければならない複雑系には、計算時間の関係上

Table 1 Calculation time for simulating the formation process of Au clusters on MgO(001) surface during 10000 time steps by regular and coarse-grained molecular dynamics (MD).

	12960 Particles System	38880 Particles System	52920 Particles System
Regular Crystal Growth			
MD Simulation (MOMODY)	78.0 Hours (3.25 Days)	537.9 Hours (22.41 Days)	1016.0 Hours (42.33 Days)
Coarse-Grained Crystal Growth MD Simulation (Dual-MOMODY)	9.6 Hours (0.40 Days)	65.6 Hours (2.73 Days)	120.9 Hours (5.03 Days)

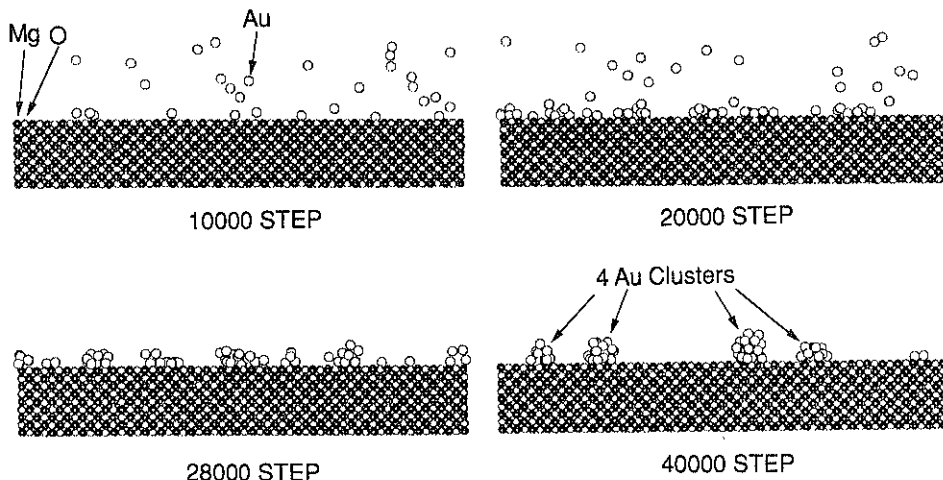


Fig. 6 Crystal growth process of ultrafine Au particles on MgO(001) surface at 300 K, simulated by our coarse-grained molecular dynamics method.

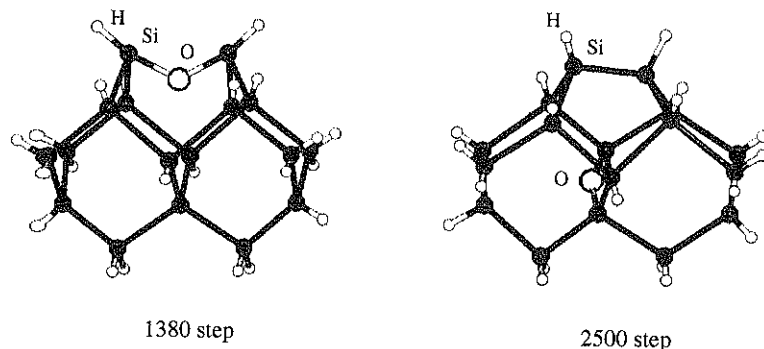


Fig. 7 Oxidation process of hydrogen-terminated Si(100) 2×1 surface by one oxygen atom with a bombardment energy of 8 eV.

全く対応できない。そこで著者らは、より計算負荷が軽く大規模系の高速計算が可能な Tight-Binding 量子分子動力学計算プログラム Colors を開発した。

一方、シリコン半導体においてはデバイスの高集積化に伴い、SiO₂/Si 界面での平坦性や遷移領域での結合状態がデバイス特性に与える影響が無視できなくなっている。従来的高温熱酸化プロセスでは生成する結晶欠陥やひずみがデバイス特性に影響を及ぼすことが懸念され、活性酸化種を用いた低温でのプラズマ酸化の研究が熱心に行われている。そこで、本研究で開発した Tight-Binding 量子分子動力学プログラム Colors を用いてシリコン表面のプラズマ酸化過程について検討を行った。

照射エネルギー 8 eV でプラズマ酸化を行った場合の結果を Fig. 7 に示す。酸素原子は最初、トップブリッジサイトにトラップされ最表面部分を酸化するが、その後この結合を振り切りより深い層での酸化が起こることが明らかにされた。一方、照射エネルギーが 2~6 eV と小さい場合には酸素原子はトップブリッジサイトに捉えられたままであり、最表面の酸化が起こることが明らかになった。

通常の分子動力学法では電子移動が顕著な化学反応を検討することは全く不可能である。シリコン表面の酸化反応はこのような系にあたり、高速化量子分子動力学計算プログラムの開発により、初めてそのダイナミックスが解明された。

9. お わ り に

本稿では酸化物エレクトロニクス材料の原子レベルでの表面・界面制御を可能とする結晶成長シミュレータの開発とその応用について概説した。これら以外にも著者らは数多くの新規理論計算プログラムの開発を通して複酸化物の表面・界面に係わる様々な系の理論設計を推進

している。具体的には、

- (1) 燃料電池用固体電解質の高性能化⁷⁾
- (2) Li イオン電池用正極材料の理論設計
- (3) 酸化物表面の AFM (原子間力顕微鏡) シミュレーション⁸⁾
- (4) 酸化物表面上での有機分子の自己組織化配列
- (5) SiO₂/Si 界面の原子構造⁹⁾
- (6) V₂O₅ 表面上での deNO_x 反応機構の解明^{10~12)}
- (7) deNO_x 反応用イオン交換ゼオライトの理論設計¹³⁾
- (8) イオン交換ゼオライト上でのクリーンな燃料合成反応^{14, 15)}
- (9) 金属/酸化物界面の電子状態¹⁶⁾
- (10) 酸化物分離膜による CO₂ 分離¹⁷⁾

などに成果を得ている。今後、新規なアイデアに基づく理論計算プログラムを多数開発することによって、計算化学により先導された材料開発を続々と実現させて行きたい。

文 献

- 1) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto and H. Koinuma: J. Chem. Phys. **107**, 4416 (1997).
- 2) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto and H. Koinuma: Phys. Rev. B **56**, 13535 (1997).
- 3) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto and H. Koinuma: J. Chem. Phys. **109**, 8601 (1998).
- 4) M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, A. Stirling, A. Miyamoto, M. Kawasaki, M. Yoshimoto and H. Koinuma: J. Chem. Phys. **109**, 9148 (1998).
- 5) M. Kubo, Y. Oumi, H. Takaba, A. Chatterjee and A. Miyamoto: J. Phys. Chem. B **103**, 1876 (1999).

- 6) A. Yamada, A. Endou, H. Takaba, K. Teraishi, S.S.C. Ammal, M. Kubo, K.G. Nakamura, M. Kitajima and A. Miyamoto: *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 2434 (1999).
- 7) K. Suzuki, M. Kubo, Y. Oumi, R. Miura, H. Takaba, A. Fahmi, A. Chatterjee, K. Teraishi and A. Miyamoto: *Appl. Phys. Lett.* **73**, 1502 (1998).
- 8) K. Tsujimichi, H. Tamura, A. Hirotani, M. Kubo, M. Komiyama and A. Miyamoto: *J. Phys. Chem. B* **101**, 4260 (1997).
- 9) K. Teraishi, H. Takaba, A. Yamada, A. Endou, I. Gunji, A. Chatterjee, M. Kubo, A. Miyamoto, K. Nakamura and M. Kitajima: *J. Chem. Phys.* **109**, 1495 (1998).
- 10) X. Yin, H. Han, A. Endou, M. Kubo, K. Teraishi, A. Chatterjee and A. Miyamoto: *J. Phys. Chem. B* **103**, 1263 (1999).
- 11) X. Yin, A. Fahmi, H. Han, A. Endou, S.S.C. Ammal, M. Kubo, K. Teraishi and A. Miyamoto: *J. Phys. Chem. B* **103**, 3218 (1999).
- 12) X. Yin, H. Han, I. Gunji, A. Endou, S.S.C. Ammal, M. Kubo and A. Miyamoto: *J. Phys. Chem. B* **103**, 4701 (1999).
- 13) K. Yajima, Y. Ueda, H. Tsuruya, T. Kanougi, Y. Oumi, S.S.C. Ammal, S. Takami, M. Kubo and A. Miyamoto: *Appl. Catal. A*, in press.
- 14) H. Himei, M. Yamadaya, M. Kubo, R. Vetrivel, E. Broclawik and A. Miyamoto: *J. Phys. Chem.* **99**, 12461 (1995).
- 15) E. Broclawik, H. Himei, M. Yamadaya, M. Kubo, A. Miyamoto and R. Vetrivel: *J. Chem. Phys.* **103**, 2102 (1995).
- 16) A. Stirling, I. Gunji, A. Endou, Y. Oumi, M. Kubo and A. Miyamoto: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **93**, 1175 (1997).
- 17) H. Takaba, K. Mizukami, M. Kubo, A. Fahmi and A. Miyamoto: *AIChE J.* **44**, 1335 (1998).