1032 タイトバインディング法を用いた DLC 膜のフォノンモードの解析

Phonon mode analysis for DLC films by tight binding method

○正 熊谷知久 (東大工), 正 崔ジュンホ (東大工), 正 加藤孝久 (東大工)

Tomohisa KUMAGAI, Junho CHOI, Takahisa KATO

The University of Tokyo, 7-3-1, Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

Key Words: Carbon, DLC, Tight Binding Molecular Dynamics, Phonon, Graphitization

1 緒言

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は優れた耐食性, 優れた耐摩耗性, 低い摩擦係数などを持つことが知られており, 近年実用化が進んでいる [1]. DLC 膜は水素を含むアモルファスカーボン (a-C) 構造を持ち, 主に sp^2 炭素原子, sp^3 炭素原子, 水素原子を含む. このうち, 低密度の DLC 膜においては sp^2 炭素原子は DLC 膜中において, グラファイト状の構造を形成すると考えられている [1]. これは, DLC 膜のラマンスペクトルにおいて, sp^2 炭素原子 6 員環構造のブリージングモードに由来する D ピークと呼ばれるピークが見られるためである.

DLC 膜の原子レベルの情報を得るためには, 分子シミュレーションも有効な手段の一つであり, これまで数多くの計算が行われてきた. ところが, これまでの計算においては, 原子構造を溶解させて急冷する手法では急冷したまま (as-quenched) の構造であり, プロセスシミュレーションでは原子を堆積させたまま (as-depo) の構造が扱われることがほとんどであった. こういった as-quenched 構造や as-depo 構造においては, 十分な緩和が行われないため, グラファイト状の構造が生じる可能性が低く, 計算において取り扱われている a-C 原子構造と実験から予測されるグラファイト状の構造を持つ DLC 膜の原子構造と乖離している可能性がある.

このため, 本研究においては, a-C 構造を部分的にグラファイト化させ, この部分的にグラファイト化させた a-C 構造の物性と実験値や as-quenched a-C 構造の物性との比較を目的とする.

2 計算手法

まず, a-C 構造における部分的なグラファイト化を引き起こすために, as-quenched a-C 構造に nsec 以上の高温アニリングを行った. このような長時間の計算のためには, 古典分子動力学法 (古典 MD 法) を用いる必要がある. as-quenched a-C 構造を得るために, ランダムに初期配置した 1000 個の炭素原子構造を, NVT アンサンブルにおいて 8000K 以上に加熱し, 1psec 以上保った後, 2.0K/fsec の速度で冷却した. 密度 2.0, 2.3, 2.6, 2.9, 3.2g/cm³ に対し, それぞれ 3 ケースずつ計 15 ケースの計算を行った. 原子間ポテンシャルとしては, Brenner(I) ポテンシャル関数を拡張した原子間ポテンシャル [2] を用いた.

しかしながら, a-C 構造の定量的な特性評価を古典分子動力学法で行うことは難しいため, タイトバインディング (TB) 法によって特性評価を行った. 本来, 平面波密度汎関数法などの非経験的手法による評価が望ましいが, 原子数が 1000 個であるため, 精度は劣るものの非経験的手法よりも大規模な系を扱うことのできるものの半経験的手法である TB 法を用いた. TB 法においては, Tang らによる環境依存型 TB ポテンシャル [3] を用い, Slater-Koster パラメータ [4] によってハミルトニアンにおける重なり積分を計算した. セルサイズは十分に大きく, 非周期系の計算であることか

ら, K 点は Γ 点のみを用いた. ただし, 古典 MD 法による緩和構造と TB 法による緩和構造は局所的には若干異なるため, 10psec, 2000K の TBMD による構造緩和を追加で行った. この手法によって得られた a-C 構造を本研究では今後, relaxed a-C 構造と呼ぶ. さらに比較のために TBMD のみを用いた冷却速度を 2.0K/fsec とした密度 2.0, 2.3, 2.6, 2.9, 3.2g/cm³ の as-quenched a-C 構造も作成した.

得られた構造について, Shortest-Path-Ring の考えに基づき, 6 員環を同定した. これらの 6 員環のうち, 全ての原子が 3 配位原子の 6 員環について, 結合を共有している場合には, 同一の 6 員環のクラスタ (以降, sp^2 6 員環クラスタ) に所属すると定義した. この定義に基づき, 各構造において sp^2 6 員環クラスタを同定し, 部分的なグラファイト化が起こったのかを確かめた. また, a-C 構造の特性としては, 4 配位数原子の割合, 生成エネルギー, フォノン状態密度 (PDOS) を算出した.

3 結果と考察

Fig. 1 に relaxed a-C 構造における密度の関数としての 4 配位原子の割合を示す. 同じ TB ポテンシャルを用いた計算 [5] 同様, 実験値よりもわずかに大きいものの, おおよそ実験値を再現することができた.

Fig.1 Fractions of Sp^3 -bonded carbon atoms in relaxed a-C and as-quenched a-C, respectively. TBMD data is from [5]. Experimental data indicated as "Exp.(Fallon)" and "Exp.(Silva)" are from [6] and from [7], respectively.

Table 1 に密度 2.0g/cm³ の relaxed a-C 構造, 3 ケースにおける大きいほうから 5 個目までの sp^2 6 員環クラスタのに所属するリングの数を示す. 比較のため, 密度 2.0g/cm³ の as-quenched a-C 構造における sp^2 6 員環クラスタのサイズも示す. relaxed a-C 構造においては, 構造緩和によってクラスタが形成されたことがわかる.

2 ケース目の最大リングサイズが 17 と大きいのはクラスタが基本セルを突き抜けているからであり、これはセルサイズの影響と言える。密度が高い a-C 構造 (2.6, 2.9, 3.2g/cm³) においては構造緩和をしても, sp² 原子が不足したために、あまりクラスタが形成されなかった。

Table1 The numbers of sp² six-membered rings which belong to the top-five sp² six-membered ring clusters in each relaxed a-C structure with a density 2.0 g/cm³. Those in as-quenched a-C structure are also shown for comparison.

	1st	2nd	3rd	4th	5th	Total
2.0g/cm ³ relaxed case-1	6	4	4	3	2	40
2.0g/cm ³ relaxed case-2	17	9	6	5	3	61
2.0g/cm ³ relaxed case-3	10	5	5	5	4	56
2.0g/cm ³ as-quenched	2	1	1	1	1	11

Fig. 2 に密度 2.0 g/cm³ における 1 ケース (Table 1 で case-3, リング数は 10) における最大のクラスタを示す。sp² 6 員環構造が平面的なグラファイト状の sp² 6 員環クラスタを形成している様子がみられ、本研究で用いた作成手法によって部分的にグラファイト化した a-C 構造が形成が確認できた。

Fig.2 Ball and stick model of the largest sp² six-membered ring cluster in case-3 of relaxed a-C structure with a density 2.0 g/cm³ (The number of rings is 10 in Table 1).

Fig. 3 に relaxed a-C 構造, as-quenched a-C 構造それぞれの各密度における生成エネルギーを示す。低密度の場合にはグラファイトクラスタの形成により, relaxed a-C 構造の生成エネルギーが as-quenched a-C 構造の生成エネルギーに比べ大きく低下し, 高密度の a-C 構造の生成エネルギー (relaxed, as-quenched でほぼ同じ) と同程度となった。

Fig. 4 に relaxed a-C 構造, as-quenched a-C 構造それぞれの密度 2.0g/cm³ における 3 配位原子による PDOS を示す。relaxed a-C 構造においては 1420cm⁻¹ 付近にピークが見られるのに対し, as-quenched a-C 構造における 1420cm⁻¹ 付近にピークは見られない。この 1420cm⁻¹ 付近のピークは本研究で用いた TB 法における D ピークである。D ピークは 6 員環構造のブリージングモードに由来するから、部分的なグラファイト化した構造のブリージングモードによって, relaxed a-C 構造に D ピークが現れたと考えられる。また、1700cm⁻¹ 付近の小さなショルダーは a-C のもう 1 つの特徴的なモードである G モードに相当するピークであると考えられる。

Fig.3 The formation energies of relaxed a-C structures as function of density. Those of as-quenched a-C structures are also shown for comparison.

Fig.4 Phonon density of states that are contributed by 3-fold coordinated atoms in relaxed a-C structures with a density 2.0 g/cm³. Those in as-quenched a-C structures are also shown for comparison. In order to obtain continuous curves, we use a Gaussian smearing with $\sigma = 20\text{cm}^{-1}$.

4 結言

本研究においては、部分的にグラファイト化した a-C 構造の作成を目的として、古典 MD 法によって、2.0, 2.3, 2.6, 2.9, 3.2g/cm³ の as-quenched a-C 構造に長時間のアニールを行った。アニール後の a-C 構造のうち低密度 a-C 構造においては, sp² 原子からなる 6 員環構造のクラスタを確認することができた。TB 法によって、アニール後の a-C 構造のエネルギーを評価したところ、低密度の場合、アニール後の a-C 構造の生成エネルギーは同密度の as-quenched a-C 構造の生成エネルギーに比べて、大幅に低下した。アニール後の密度 2.0g/cm³ の a-C 構造の PDOS においては, as-quenched a-C 構造の PDOS では確認できなかった D ピークが見られた。

謝辞 本研究は科研費・若手研究 (B) ”粒子法を用いた境界潤滑のマルチスケールシミュレーション”(20760065) の助成を受けた。

参考文献

- [1] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R **37**, 129 (2002).
- [2] T. Kumagai et al., J. of Appl. Phys. **105**, 064310 (2009).
- [3] M. S. Tang et al., Phys. Rev. B **53**, 979 (1996).
- [4] J. C. Slater and G. F. Koster, Phys. Rev. **94**, 1498 (1954).
- [5] R. Haerle et al., Phys. Rev. B **65**, 045101 (2001).
- [6] P. J. Fallon et al., Phys. Rev. B **48**, 4777 (1993).
- [7] S. Ravi et al., Appl. Phys. Lett. **69**, 491 (1996).