1033 原子スケールシミュレーションによる シリコン添加ダイヤモンドライクカーボン膜の構造・特性評価

Material properties of Si-DLC films by molecular simulations

○学 澤井 周(東大院)
正 崔 俊豪(東大)

正 熊谷 知久(東大)
正 加藤 孝久(東大)

Shu SAWAI, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, Hongo 7-3-1, Bunkyo-ku, Tokyo
Tomohisa KUMAGAI, The University of Tokyo
Junho CHOI, The University of Tokyo
Takahisa KATO, The University of Tokyo

Key Words: *amorphous carbon, molecular dynamics, ab-initio simulation, silicon*

1. 緒言

シリコン添加アモルファスカーボン膜(a-C:Si)は従来のDLCより摩擦係数が低減する薄膜として期待される一方で、例えば膜の硬さについては、Si添加量に比例して増加する場合[1]と減少する場合[2]の、両方の可能性が実験により示されているなど、諸特性の原因解明が課題となっている。しかし、実験条件によって構造や特性が異なるため、メカニズムの解釈が多岐に及んでいる。また、実験的アプローチのみでは、特性に影響していると考えられる a-C:Si のミクロな三次元構造を予測するには限界がある。そこで本研究では、原子スケールシミュレーションを用いて、a-C:Si 構造のモデルを作成し、a-C:Si の構造と特性の解析を行い、Si 添加によるアモルファスカーボンへの影響について検討した。

2. 解析手法

a-C:Si のバルク構造に関して、主に機械的特性の評価として、硬さと相関のある体積弾性率の解析を行った。アモルファス構造のモデリングは、平面波-擬ポテンシャル法電子状態計算ソフト"VASP"[3]を用いて行った。交換相関エネルギーの近似はPerdewとWangによるGGA[4]を採用した。k点はMonkhorst-Packの特殊点法[5]で決定した。原子総数100のa-C:Siおよび原子総数120のa-C:Si:Hの構造モデルを作成し、解析を行った。Siの添加量および密度はTable.1のとおり設定し、計32パターンを作成した。

解析モデルとして、Melt-Quench(MQ)モデル法(Fig.1)を利用した。まずランダムに配置した原子を、第一原理計算分子動力学法を用いて、6000Kでアニールし、1ps間溶解させた。その後 2.0×10^{15} K/secで0Kまで急冷させた。k点は Γ 点のみとした。得られた構造に対し、0Kでバルクの圧力がゼロとなるようにしながら、共役勾配法で構造最適化を行った。カットオフエネルギーは380eV、k点グリッドは $2 \times 2 \times 2$ とした。また、MQ法で作成した直後の構造は、配位数欠陥を多く含む不安定構造なため、構造緩和をさらに行った。2000Kでアニールを2.5ps×数回行い、系のエネルギーが収束した構造を採用した。

Table.1 Densities and Atomic Compositions

density(g/cm ³)	C	Si	(H)
1.7	100	0	(20)
2.0	95	5	(20)
2.3	90	10	(20)
2.6	80	20	(20)

構造緩和によって得られたバルク構造について、結合状態の解析を行った。本研究では最大局在ワニエ関数[6]の手法を導入した。電子状態を表すブロッホ波をkの関数としてフーリエ変換して得られる局在した関数をワニエ関数と呼び、ワニエ関数の中心位置は電子分布の平均位置を表すため、結合に関する知見が得られる。この操作によって各原子間の結合を確認した。これらの結果をもとに、各原子の結合状態および、各原子間の結合数を得た。またバルク構造にひずみを与え、そこで得られる圧力値から、回帰的に体積弾性率を算出した。

3. 結果

Fig.2(a-1), (a-2)に、a-C:Si:Hおよびa-C:SiのSi添加量に対する体積弾性率の変化を密度ごとに示す。参考のため、Papakonstantinouら[7]によるa-C:Si:Hのヤング率(実験値)を、ポアソン比 $\nu=0.3, 0.2$ と仮定して体積弾性率に換算した値を記載する。得られた体積弾性率は、Si添加量が増加するにつれて減少する傾向にあり、これはa-C:Si, a-C:Si:Hのほぼすべての密度で見られた。また、a-C:Si:Hの体積弾性率はa-C:Siよりも全体的に低下した。

Fig.2(b-1), (b-2)に、Siの添加量に対するsp³C原子数および、sp³C原子数とsp³Si原子数の合計の変化を示す。a-C:Si:H, a-C:Siともにsp³原子総数はSi添加量に伴い増加したが、sp³C原子数とSi添加量との強い相関は見られなかった。また、a-C:Si:Hにおけるsp³C原子数は、a-C:Siにおけるsp³C原子数よりも多くなった。

Fig.2(c-1), (c-2)に、Siの添加量に対するC-C結合とSi-C結合の数の変化を示す。Siの添加量の増加に伴い、C-C結合の数は減少し、Si-C結合の数は増加した。また、a-C:Si:Hとa-C:Siともに、C-C結合およびSi-C結合の数は同程度だった。

4. 考察

Si添加量増加に対して体積弾性率が減少した要因としては、Fig.2(c)に示したように、C-C結合数の減少と、Si-C結合数の増加が挙げられる。C-C結合は、Si-C結合よりも硬いため、Siが添加されるにつれて、C-C結合がSi-C結合に

Fig.1 Time history of Melt-Quench (MQ) Modeling Method

Fig.2 Bulk Modulus and Structure Parameters for a Series of a-C:Si(H)

(a) Bulk modulus (b) the number of sp^3 Atoms (white: sp^3C black: sp^3C+sp^3Si)

(c) the number of C-C Bonds (white) and Si-C Bonds (black)

とって代わり、構造全体が軟らかくなったと考えられる。一方で、Si 添加量が増加するに伴い、 sp^3C 原子数と sp^3Si 原子数の合計は増加する傾向を示したが、逆に体積弾性率は減少した。このため、少なくとも sp^3 原子の総数が体積弾性率に正の影響を及ぼすとは言えない。

Fig. 2 (c)より、C-C 結合数および Si-C 結合数は a-C:Si:H と a-C:Si で同程度であることが確認できるが、これは水素添加の有無に関わらず、a-C:Si アモルファスネットワーク構造が大きく変化しないことを示している。まず C 原子に関しては、水素が構造緩和の際に C 原子の未結合手と結合し、本来 sp 結合や sp^2 結合を取りうる C 原子が水素による終端化によって sp^3C 結合となるため、本来の C-C 結合の数に変化せずに sp^3C 原子数が増加したと考えられる。一方 Si 原子は大部分が sp^3 原子であり、Si-C 結合数が変化しなかったことから、Si 原子は主に C 原子と結合しており、水素とはほとんど結合しないと考えられる。

また、a-C:Si:H の体積弾性率の値に関して、Si 添加量に対する変化の傾向は a-C:Si と同様であるが、体積弾性率の絶対値は a-C:Si に比べて全体的に減少している。これは先に示したように水素が構造緩和の際に C の未結合手と結合することにより、一部の spC 原子や sp^2C 原子が sp^3C 原子に変化し、C-C 結合が軟らかくなった(結合 1 本あたり力定数およそ半分)ことが主因であると考えられる。

5. 結言

第一原理計算による原子スケールシミュレーションを用いて a-C:Si および a-C:Si:H のアモルファス構造のモデリングを行い、構造および機械的特性について評価した。密度一定の条件において、体積弾性率は Si 添加量に伴い減少した。これは C-C 結合数の減少および Si-C 結合数の増加により、構造が軟らかくなることが原因であると考えられる。また、a-C:Si:H 構造は、a-C:Si 構造よりも体積弾性率が全体的に低下した。水素が構造緩和の際に C 原子の未結合手と結合することで、本来の C-C 結合が軟らかくなることが原因であると考えられる。

参考文献

- [1] T. Iseki, et al. *Diamond and Related Materials*, **15**, pp. 1004-1010, 2006.
- [2] G. A. Abbas, et al. *Diamond and Related Materials*, **13**, pp.1342-1345, 2004.
- [3] G. Kresse and J. Furthmüller. *Phys. Rev. B*, **54**, pp. 11169-11186, 1996.
- [4] J. P. Perdew and Y. Wang. *Phys. Rev. B*, **45**, pp. 13244-13249, 1992.
- [5] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B*, **13**, pp. 5188-5192, 1976.
- [6] N. Marzari and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, **56**, pp. 12847-12865, 1997.
- [7] P. Papakonstantinou, et al. *Diamond and Related Materials*, **11**, pp. 1074-1080, 2002.