Tersoff 型原子間ポテンシャルを用いた窒素添加カーボン膜 摩耗のモデリング*

佐々木 直哉^{*1}, 斎藤 洋子^{*1}

Atomic-Scale Modelling of Wear of Carbon Thin Film Containing Nitrogen Using Tersoff-Type Interatomic Potentials

Naoya SASAKI^{*2} and Yoko SAITO

^{*2} Mechanical Engineering Research Laboratory, Hitachi Ltd.,
502 Kandatsu, Tsuchiura-shi, Ibaraki, 300-0013 Japan

Molecular dynamics simulation was used to investigate wear models of frictional sliding between a pin and a carbon thin film containing nitrogen. In this simulation, we developed advanced Tersoff interatomic potential describing nonequilibrium atomic structures produced by the addition of nitrogen. A genetic algorithm is used to optimize many potential parameters that are fitted to the first principle cohesive energies of various systems, including bulk systems with amorphous, which are under stress. This optimization algorithm converges towards a set of potential parameters that well describe not only crystals but also amorphous systems. We examined the influence of content and distribution of nitride on the dynamics properties of wear atoms. These simulations show that wear is minimized when about 20 to 30 percent nitrogen is added. Also, simulation results correspond with the experimental results qualitatively.

Key Words: Computational Mechanics, Molecular Dynamics, Numerical Analysis, Tribology, Interatomic Potential, First Principle, Genetic Algorithm, Optimization, Carbon

1. 緒 言

磁気ディスクでは、高記録密度化に伴い浮上量は nm のオーダーとなり、ディスクとヘッド間で生じるマイクロトライボロジ現象がその性能を大きく左右する。ディスクの保護膜はその材料特性からカーボン膜が多く用いられており、摩耗に対する強度の向上が重要課題となっている。ダイヤモンドライクカーボン(DLC)やアモルファスカーボンでは水素やシリコン、窒素等の添加原子により耐摩耗性を改善する試みが行われているが、添加原子が摩耗のメカニズムにどのように影響を及ぼすかの解明はまだ出来ていない。シミュレーションを用いた解析手法はこの問題に対する一つの有力な手段といえる。

物質の持つ性質や、その原子スケールでの構造、現象

を計算で予測・検討する試みはコンピュータ技術の進歩とともに発展を遂げており、原子レベルの材料挙動が装置の性能を大きく左右する現象の解析に有効な手法となってきた。

原子の動的挙動を正確に追うためには、ある構造に対し電子状態を計算した後に原子間力を求め、原子の運動方程式を解く第一原理分子動力学が有効と考えられるが、第一原理計算は扱える原子数が少なく、固体内部や表面のダイナミックな原子移動が重要な働きをしている現象に適応することは困難である。そこで、原子間ポテンシャルをある関数で仮定し、古典的に各原子の運動を解く分子動力学が有用になる。ここで、大きな問題となるのが原子間ポテンシャルをシミュレーションの前に決定しておく必要があることである。原子間の無数に存在する位置関係、結合方法全てを満たすような完璧なポテンシャルを記述することは不可能に近い。特に、摩耗現象のような界面での原子が平衡状態を超えてダイナミック

* 原稿受付 2001 年 1 月 23 日。

^{*1} 正員、(株)日立製作所機械研究所(〒300-0013 土浦市神立町 502)。

E-mail: sasakib@merl.hitachi.co.jp

に移動する条件では従来からの原子の平衡位置近傍で作成されたポテンシャルでは不十分となる。

特定の系に対しては、従来から経験的に各種のポテンシャル関数が考案され、パラメータも代表的なものがいくつか提案されてきた。特に有名なのはLennard-Jonesポテンシャル⁽¹⁾であり、2原子の相対距離のみに依存する関数であるため方向性のない希ガスの状態を精度良く記述できる。また、三体力の項など複数の原子の位置座標も取り入れた多体系ポテンシャル関数も考案されており、共有結合する半導体、有機分子などの相互作用を良く表現している⁽²⁾。

磁気ディスクの分野で利用することを考えると、シリコンや炭素のような共有結合系の原子間ポテンシャルが重要になる。代表的なものとしては、Tersoffポテンシャルがあり、2原子間の結合の強さがまわりの原子配置(結合数)に依存するポテンシャルである⁽³⁾。Tersoffポテンシャルのパラメータは、炭素やシリコン、ゲルマニウムに関して提案されているが⁽⁴⁾、その数はまだ少ない。これは、Tersoffポテンシャルの各パラメータを決定する際に、①フィッティングさせるための最適な原子配列の取り方が確立されていない、②多体系ポテンシャルなので未知のパラメータが多く、同時に条件を満たす最適な組み合わせを求めることが難しい、という問題点が主な理由として考えられる。また、これまでのパラメータは安定点近傍でフィッティングされたものであり、摩擦、摩擦現象のように系がダイナミックに変化する場合(原子の剥離等)には、さらに高精度なポテンシャルが必要となる。ポテンシャルパラメータの決定手法に関していくつか報告されているが^{(5)~(7)}、窒素と炭素間のポテンシャルに関して応力をかけた状態でフィッティングを行った例はまだない。

筆者らは摩擦現象のような非平衡な挙動でも使えるカーボン膜構造のポテンシャルを開発した⁽⁸⁾。本報では、この考えを拡張し、窒素と炭素間のポテンシャルを作成して窒素添加カーボン膜における原子スケールの摩擦現象を解析する。ここでは炭素と窒素を例にとり、摩擦のような原子挙動が激しい系にも合うようにTersoffポテンシャルのパラメータを最適化し、新たに求められた最適化ポテンシャルの評価を行ない、摩擦モデルを検討する。最適化手法には遺伝的アルゴリズム(Genetic Algorithm: GA)を採用した。解析内容としては、添加原子が摩擦パターンにどう影響するかを添加割合をパラメータとして考察する。

2. 原子間ポテンシャル作成

2.1 ポテンシャル作成方法 原子間ポテンシャルの

作成方法に関しては前報⁽⁸⁾と同様、まず多種構造(アモルファスや2原子分子など)、大変形の構造(圧縮・引張り応力を加えることによって得られた不安定な構造)に対して第一原理計算を行い、凝集エネルギーを求める。次に、このエネルギー曲線に合うような関数を求める。ここでは、共有結合を上手く表現できるTersoff型のポテンシャルを採用し、エネルギー曲線の絶対値と勾配(力)が合うように各パラメータをGAによって最適化した。最適値探索は、次式で定義する適応度 $f(s)$ が最小値をとるようにパラメータの組 s を進化させる。

$$f(s) = \frac{1}{m} \left\{ \sum_{k=1}^m W_1(k) (E_k^0 - E_k(s))^2 + \sum_{k=1}^m W_2(k) \sum_{i=1}^{n_k} (F_{ki}^0 - F_{ki}(s))^2 \right\} \quad (1)$$

ここで、 s は最適化するパラメータの組み、 m は原子系 k の総数、 E_k^0 は第一原理計算により求められた原子系 k の1原子あたりの凝集エネルギー、 $E_k(s)$ はパラメータの組み s から求められる原子系 k の1原子あたりの凝集エネルギーである。また、 F は原子 i にかかる力、 n_k は原子系 k に含まれる原子数、 $W(k)$ は原子系 k にかかる重みであり、ここでは $W_1(k) = W_2(k) = (E_k^0)^2$ と与えることで、安定な構造を優先的にフィッティングできるようにした。

Tersoffポテンシャルは、以下の式で表わされる。

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} f_c(r_{ij}) [a_{ij} f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad \dots (2)$$

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}), \quad f_A(r_{ij}) = -B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \quad \dots (3)$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[\frac{\pi(r_{ij} - R_{ij})}{(S_{ij} - R_{ij})} \right], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad \dots (4)$$

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta_i^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n_i}, \quad \left. \begin{aligned} \zeta_{ij} &= \sum_{k(*i,j)} f_c(r_{ik}) g(\theta_{ijk}) \exp[\gamma_{ij}^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \\ g(\theta_{ijk}) &= 1 + c_i^2 / d_i^2 - c_i^2 / [d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2] \\ a_{ij} &= (1 + \alpha_i^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n_i}, \quad \eta_{ij} = \sum_{k(*i,j)} f_c(r_{ik}) \exp[\gamma_{ij}^3 (r_{ij} - r_{ik})^3] \end{aligned} \right\} \quad \dots (5)$$

$$\dots (6)$$

ここで、 r_{ij} は ij 結合の距離、 N は原子数、 $f_R(r_{ij})$ は反発力を表す関数、 $f_A(r_{ij})$ は引力を表す関数で、 b_{ij} には多体効果の影響が含まれている。また、 $f_c(r_{ij})$ は相互作用の打ち切り関数(カット・オフ)、 θ_{ijk} は ij 結合と ik 結合の間の結合角であり、 R_{ij} と S_{ij} はカット・オフに関するパラメータである。 A_{ij} 、 B_{ij} 、 λ_{ij} 、 μ_{ij} 、 γ_{ij} 、 β_i 、 n_i 、 c_i 、 d_i 、 h_i 、 χ_{ij} はその他のパラメータである。

カット・オフパラメータは、第一原理計算の結果からあらかじめ決めておく。 x_{ij} は同種原子の場合1であり、ポテンシャル関数を簡単にするため $\alpha_i = 0$ 、 $\mu_{ij} = \gamma_{ij}$ とした。すなわち、N-N間ポテンシャル（同種原子間）の場合未知のパラメータは9つとなり、式の形を考慮して A_{ij} 、 B_{ij} 、 λ_{ij} 、 μ_{ij} 、 $\beta_i^{n_i}$ 、 n_i 、 c_i^2 、 d_i^2 、 h_i の各パラメータで最適化を図る。また、C-N間ポテンシャル（異種原子間）では、 A_{ij} 、 B_{ij} 、 λ_{ij} 、 μ_{ij} 、 x_{ij} の5つのパラメータについて最適化を行う。フィッティングに必要な第一原理計算のデータは、Molecular Simulation Inc.製の密度汎関数法プログラムDmol3（単分子の計算）とCASTEP（バルク構造計算）を用いた⁽¹⁰⁾。

2.2 N-N間ポテンシャル N原子は2原子分子（ N_2 ）を構成することが多い。2原子分子の場合、3体間相互作用の係数 b_{ij} は1となるので必要なパラメータは A_{ij} 、 B_{ij} 、 λ_{ij} 、 μ_{ij} の4つになる。したがって、N-N間ポテンシャルに関しては、まず2原子分子のポテンシャル曲線から A_{ij} 、 B_{ij} 、 λ_{ij} 、 μ_{ij} のパラメータを最適化し、そこで得られたパラメータを基に残りのパラメータ $\beta_i^{n_i}$ 、 n_i 、 c_i^2 、 d_i^2 、 h_i を最適化した。

図1は N_2 分子の原子間距離に対する1原子当たりの結合エネルギーをプロットしたものである。文献⁽¹¹⁾によると、窒素間の2重結合と3重結合の結合エネルギーは、それぞれ $6.95 \times 10^{-19} \text{J}$ 、 $15.63 \times 10^{-19} \text{J}$ であり、Dmol3から得られた第一原理計算（◆印）の極小値はその中間の値になっている。また、第一原理計算のポテンシャル曲線は原子間距離が0.25nmの範囲まで伸びているので、N-N原子間のカット・オフパラメータをそれぞれ $R_{ij} = 0.215$ 、 $S_{ij} = 0.245$ とした。このカット・オフを用いて A_{ij} 、 B_{ij} 、 λ_{ij} 、 μ_{ij} の最適化をGAで行い、得られたポテンシャル曲線を図1の○印で示す。複数の原子構造を同時に満たすようなポテンシャルを求める場合、各構造に対してはフィッティング精度が落ちたり、収束しないことが問題となる。そこで、ここでは始めに2原子分子に対して一部のパラメータをまず決定し順次収束させることで、2原子分子に関してはフィッティング精度を高くする改良を行った。

一方、パラメータ $\beta_i^{n_i}$ 、 n_i 、 c_i^2 、 d_i^2 、 h_i は多体効果を反映した値をとることから、配位数の異なる6通りの分子をフィッティングモデルに取り入れた。各モデルに対する第一原理計算値とフィッティング後のエネルギー値を図2に示す。同じ配位数に対して複数データがあるのは、構造最適化した後の原子配置を多少ずらしたパターンを取ったためである。配位数が1（2原子分子）の場合に一番エネルギーが低くなっており、フィッティング後のポテンシャルもそれを再現するような形になっている。

2.3 C-N間ポテンシャル C-N間ポテンシャル

のカット・オフに関しては、C-C間とN-N間のカット・オフを相乗平均した値を用いる。ここで、C-C間ポテンシャルにはTersoffが与えたオリジナル値を用いる⁽⁴⁾。フィッティングモデルは、図3に示すようなアモルファス構造と六方晶型窒化カーボン（ $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ ）、閃亜鉛鉱型立方晶型窒化カーボン（ $c\text{-C}_3\text{N}_4$ ）の3通りの構造に圧縮・引張り応力をかけたものから14点のデータを選び、フィッティングに取り入れた。第一原理計算の結果を図4の◆印で、GAによるフィッティング結果を○印で示す（ $c\text{-C}_3\text{N}_4$ に関しては図示略）。 $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 構造については、平衡点近傍の体積弾性率が第一原理計算で455GPa、フィッティングポテンシャルで340GPaと約25%の誤差となるが、いくつかの構造を平均的に満足させることを考慮すれば、ある程度高い硬度が再現されているといえる。

 Fig.1 Fitting results for N_2

Fig.2 Fitting results for molecules of nitrogen

Fig.3 Fitting models

Fig.4 Fitting results for amorphous and β -C₃N₄

3. 摩耗解析

3.1 計算モデルと解析条件 本報で対象となる原子モデルには、図5に示すようなピンと薄膜の3次元接触モデルを採用する。ピンにはダイヤモンドを考え、今回の計算では原子は固定した。薄膜はグラファイト結晶を一部ランダムに崩すことでアモルファス化させ、その後アニールによって構造最適化を行ったものである。原子数は約3000個であり、膜最下層の原子は固定した。

解析にあたっては、x, y方向で周期的境界条件を用いており、始めの1000ステップは一定荷重で押し付けた。ピンのz方向の変位が落ち着くと、その変位を保ったまま強制的にy方向へ2880ステップ摺動させた。窒素原子の添加は、膜内の任意の炭素原子をランダムに選択して窒素原子に置換し、アニールすることで添加した状態と仮定した。時間ステップは $\Delta t = 0.02 \text{ ps}$ とし、温度スケールは最下層の膜厚0.3nmの領域に対して常に行った。

3.2 分子動力学法による摩耗計算 押付け荷重 $W = 0.16 \mu \text{ N}$ 、すべり速度 $v = 50 \text{ m/s}$ で、ピンを約2.9nm y方向に摺動させたときの結果の一例を図6に示す。図の(a)の窒素添加なしの場合はピンが膜内部にまで侵入して摩耗が進んでいるが、(b)の窒素添加20%の場合は同じ荷重でもピンが押込まれず、摩耗が抑えられている様子が分かる。図6で示した摺動後の表面の凹凸状態を見やすくしたものが図7である。これは、x y平面を単位面積に切り、その面積内で初期から変化した原子数分を凹凸として表現しており、白い部分は初期表面を基準とした場合の凸部、黒い

部分は凹部を表す。図の(a)でピンはA点を中心として動き始め、B点まで摺動させており、ピン前方に摩耗原子が持ち上げられている様子が分かる。一方、(b)では、

Fig.5 Simulation model

(a) N content 0%

(b) N content 20%

Fig.6 Atomic configuration after wear

(a) N content 0%

(b) N content 20%

Fig.7 Wear distribution map

摺動後も表面の凹凸はあまり見られず摩擦が押さえられている。

ここで、摩擦量を定量的に把握するために摩擦度合いを表すパラメータ V を考える。 V は z 方向から見た単位面積当たりの原子数の変化を摩擦面全体にわたって平均化したものと定義する(単位は個)。荷重 $W=0.08, 0.16, 0.24\mu\text{N}$ の3通りについて窒素の添加割合が摩擦量に与える影響を調べた計算結果が図8である。摩擦量は窒素添加によって変化しており、全体的には添加割合が20%付近で最小値をとっている。これは窒素添加に関して最適添加割合が存在するという実験結果^(1,2)を再現しており、本ポテンシャルと本解析方法の有効性がある程度確認できる。以下では、このような最適添加割合が存在する理由を考察する。

まず、摩擦解析で用いた初期の窒素添加炭素膜(アニーリングをした後でピンを押し付ける前の状態)の解析モデルについて動径分布関数を取ったものを図9に示す。添加割合が0%の場合の第一近接のピークは約0.146nmの位置にあり、グラファイト結晶の第一近接距離が0.142nm、ダイヤモンド結晶の第一近接距離が0.154nmであることを考えると、本解析で用いた膜はグラファイトライクな膜(GLC膜)であることが分かる。添加割合が増加するに従い、0.146nmのピークが小さくなり、変わりに0.105nmのピークが成長している。今回作成した N_2 分子の安定な結合距離は約0.11nmであることから、窒素の添加量が増加すると N_2 分子が増加し、一方でグラファイト状に結合した炭素原子が減少しているといえる。初期膜厚を基準にして、ピンを一定荷重で押し付けたときの押し込み深さを取ったものが図10である。全体的には、荷重が大きいほど押し込み深さは深くなっている。また、添加割合が20%になるに従い押し込み深さは浅くなり20%以上ではほとんど変化しない。これに対して、共有結合するボンドの数を膜全体で足しあわせたものを図11に示す。このグラフからも、窒素添加によりボンドの数が一様に減少しており、グラファイト構造が崩れている様子が分かる。一方、膜内のネットワークを調べるため、共有結合する原子同士で結合方向の単位ベクトル u を定義し、その x, y, z 成分(u_x, u_y, u_z)を求める。各成分について、全結合数で平均化したものを図12に示す。窒素添加なしの場合はほぼグラファイト状の構造をとっているため z 方向の結合成分が弱い。添加割合を増やすに従い z 成分が増加し、膜内で x, y, z 方向に同程度の方向性をもったネットワークが組み立てられている様子が分かる。以上の結果から、GLC膜に窒素添加した場合の効果は次のように考察できる。窒素の添加割合を増加させると、 N_2 分子の形成でグラファイト環が壊され膜内の共有結合数が減少することから摩擦に対して弱い膜ができる。一方で、窒素添加によりネットワークが立体化され、

ピンの押し込みに対してある程度強い膜になる。この両者のバランスが、摩擦量を下げる最適添加割合の存在する1つの理由になっていると思われる。

今回はGLC膜に着目して解析を行ったが、今後の問題点として、DL膜であると窒素添加の効果もGLCとは相違した傾向に変化すると考えられる。また、Tersoff型をもとにしてグラファイト構造からダイヤモンド構造への遷移過程を考慮したポテンシャルも提案されているが^(1,3)、窒素を添加した際の局所的な構造変化はさらに複雑になり不明な点も多い。今後のポテンシャル作成では、これらの遷移過程も踏まえて検討していく必要がある。

Fig.8 Wear parameter as a function of N content

Fig.9 Influence of N content on radial distribution function

Fig.10 Penetration depth as a function of N content

Fig.11 Bond number as a function of N content

Fig.12 Network of bonding as a function of N content

4. 結 論

窒素を添加したカーボン膜における摩擦現象を解析するために、窒素を含むカーボン膜を再現できる原子間ポテンシャルを作成し、摩擦モデルによるシミュレーションを行い、以下の結論を得た。

- (1) 窒素含有カーボン構造を再現するTersoff型ポテンシャルを開発した。このポテンシャルはN-N間、C-N間の凝集エネルギーを良く再現できる。
- (2) 本モデルによる計算では摩擦を最小にする窒素添加割合は20~30%であることがわかり、この傾向は実験結果と定性的に一致しており、本モデルが有効であることがわかる。

(3) N添加による摩擦強さへの影響はC-Cの共有結合数と立体構造ネットワークとのバランスに大きく影響されることが推定される。

本研究は科学技術庁の平成11年度科学技術振興調整費による「極限環境下におけるマイクロトライボロジーの基盤的研究」の一環として行ったものである。

文 献

- (1) 川添良幸・ほか2名, コンピュータ・シミュレーションによる物質科学, (1996), 共立出版
- (2) F.H. Stillinger and T.A. Waber, *Phys. Rev.*, B31, (1985), 5262.
- (3) J. Tersoff, *Phys. Rev.*, B37, (1988), 6991-7000.
- (4) J. Tersoff, *Phys. Rev.*, B39, (1989), 5566-5568.
- (5) F. Ercolessi and J.B. Adams, *Europhys. Lett.*, 26-8, (1994), 583-588.
- (6) 上條浩一・ほか2名, 第11回計算力学講演会講演論文集, (1998), 81-82.
- (7) 伊達一行・ほか2名, 第11回計算力学講演会講演論文集, (1998), 83-84.
- (8) 斎藤, ほか4名, 機論, 66-642, A (2000), 213-219.
- (9) 安居院猛, 長尾智晴, ジェネティックアルゴリズム, (1996), 昭晃堂.
- (10) C. Payne et al., *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 64, (1992), 1045-1097
- (11) 乾利成・ほか3名, 化学, (1986), 化学同人
- (12) ペイジ ゾウ・ほか2名, トライボロジスト, 43-5, (1998), 382-387.
- (13) D.W. Brenner, *Phys. Rev.*, B42, (1990), 9458-9471.