金属窒化物の表面エネルギーに関する第一原理解析

中 西 亮 太^a

^a岡山県工業技術センター 研究開発部(〒701-1296 岡山県岡山市北区芳賀 5301)

Surface Energy of Metal Nitrides Analyzed by First Principles Calculation

Ryota NAKANISHI^a

^aDepartment of Research and Development, Industrial Technology Center of Okayama Prefecture (5301, Haga, Kita-ku, Okayama-shi Okayama 701-1296)

Keywords : First Principles Calculation, Surface Energy, Metal Nitride

1. はじめに

現在、超微細加工によるナノ構造体の作製において、原子や分子スケールで表面や界面の平坦性ならびに構造を制御する必要が生じている。それゆえ、原子や分子スケールでの表面と界面の解析が必要となっている。しかし、原子や分子は分光技術で用いられる光の波長より小さいため、実験的解析は困難である。そこで、原子や分子スケールで制御が必要な材料表面において、計算機シミュレーションの重要性が認識され始めている。

本論文では、材料を原子や電子の集合体として扱う分子シミュレーション法を紹介したうえで、金型コーティング膜の離型性予測を目的として、第一原理計算を用いて金属窒化物の表面エネルギーを計算した内容を紹介する。

2. 材料開発における計算機シミュレーション

2.1 計算機シミュレーションについて

現在、材料開発において計算機シミュレーションは欠かせないツールとなっている。これにより、材料のスケールに応じた物性の予測が可能となりつつある。本節では、材料を原子や電子の集合体として扱う分子シミュレーション法について、その特徴を説明する。

分子シミュレーション法は古典的分子動力学法、モンテカルロ法、第一原理計算法に大別される。古典的分子動力学法は、多原子系における個々の原子の動きについて運動方程式を解くことにより、系の静的、動的過程を求める方法である¹⁾。温度や圧力を考慮した計算が可能という特徴を有する。有限要素法で取り扱うことのできない原子レベルの変形・破壊現象を計算することができる。しかし、経験的ポテンシャル関数が必要であることや計算量が膨大となる欠点もある。本計算法を用いて、充填ゴムの力学特性に関する研究²⁾やAlおよびCuナノ結晶中の欠陥構造に関する研究³⁾などが報告されている。

次にモンテカルロ法は、乱数を用いたシミュレーションを

繰り返すことにより、実現可能性の高い状態を推定する計算法である⁴⁾。特に、結晶成長のシミュレーションに適用されることが多い。たとえば、100×100原子あるいはそれ以上の大きい表面上で、原子が積み重なって薄膜を形成する過程を再現できる。本計算法を用いて、Si(100)表面上に形成したナノメートル程度の島の崩壊過程の研究がなされている⁵⁾。しかし、実験パラメータが必要であることや原子の動きを連続的に追跡できないという欠点がある。

最後に第一原理計算法であるが、この手法は実験パラメータを用いることなく、量子力学や固体物理を基礎として非経験的に、電子・原子レベルにおける固体の電子状態や物性を求めることが可能な手法である⁶⁾。

古典的分子動力学法およびモンテカルロ法は、いずれも材料定数あるいは実験パラメータを必要とする。このため、金属や金属窒化物、半導体などの物性を研究するためには十分でない計算方法である。これに対し、第一原理計算法は材料定数や実験パラメータが不要であることから、これらの研究には有効な手法と考えられる。次節では第一原理計算法についてより詳しく説明する。

2.2 第一原理計算の概要

第一原理計算法は、新しい材料や構造に対して、実験を行うことなく信頼性の高い結果を得ることができる^{7)~11)}。古典的分子動力学法やモンテカルロ法と比較して計算量が増加するものの、これらの手法を適用することが難しい(1)異種材料界面や欠陥、表面の特性評価や、(2)新機能を有する素材や材料の組合せの探索などに用いられている。

密度汎関数理論^{12),13)}に基づく第一原理計算では、系の全エネルギーが電子密度の汎関数として表されることを用いて、基底状態の波動関数を数値的に求める。また、スピン分極を考慮した計算も可能である。系が N 個の電子を含むとき、スピン分極を考慮しない場合には式(1)と(2)で示すコーンシャム方程式^{12),14)}を解くことになる。

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{\text{ext}}(r) + \int \frac{2n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[n(r)]}{\delta n(r)}\right] \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (1)$$

$$n(r) = \sum_i^N |\phi_i(r)|^2 \dots\dots\dots (2)$$

($\phi_i (i=1,2,\dots,N)$ は $\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \varepsilon_3 \leq \dots \leq \varepsilon_N$ の順番)

ここで、式(1)の左辺第1項は電子の運動エネルギー、第2項は原子核と電子の相互作用エネルギー、第3項は電子間の相互作用エネルギー、第4項は交換相関エネルギーである。また、 ϕ_i と ε_i は*i*番目のコーンシャム軌道とエネルギー固有値である。

ここで、交換相関エネルギーを

$$E_{xc}[n_+(r),n_-(r)]=\int \varepsilon_{xc}[n_+(r),n_-(r)]n(r)dr \dots\dots\dots (3)$$

なお、スピン分極を考慮する場合には、+スピン、-スピンの電子密度をそれぞれ $n_+(r)$ 、 $n_-(r)$ とすると($n(r)=n_+(r)+n_-(r)$)、式(3)中の交換相関エネルギーは $n_+(r)+n_-(r)$ の関数となる。

これに伴い、コーンシャム方程式は次式のように書き換えられる。

$$\begin{aligned} &[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + v_{ext}(r) + \int \frac{2n(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[n_+(r),n_-(r)]}{\delta n_+(r)}] \phi_{i\sigma}(r) \\ &= \varepsilon_{i\sigma} \phi_{i\sigma}(r) \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

$$n_{\sigma}(r) = \sum_i |\phi_{i\sigma}(r)|^2 \dots\dots\dots (5)$$

ただし、 σ は+あるいは-を示す。スピン分極を考慮した場合には、考慮しない場合の2倍の連立方程式を解くことになる。

波動関数が求まれば、系の全エネルギーや原子に働く力、応力などを得ることができる。

3. NaCl 型金属窒化物の表面物性

これまでに金型コーティング膜に関して、皮膜の密着性や機械的特性に関する実験的な研究が多数報告されている^{15)~23)}。また、第一原理計算を用いて、弾性定数を求めることで、高硬度な膜を探索する研究も報告されている^{24)~25)}。一方、金型コーティング膜の離型性については、面粗度の向上、硬質クロムめっき処理の耐食性・耐摩耗性の改善、フッ素樹脂コーティングやマイクロショットピーニングなどの実験結果が報告されている^{26)~27)}。しかし、これらの表面改質を施しても、金型表面の耐熱性・耐摩耗性や表面性状の改善が必要であるとともに、離型性の飛躍的な向上は実現していない^{28)~30)}。

金型の離型性が劣る場合、成形不良や成形の中断が起こり、生産に悪影響を及ぼす。金型の離型性を確保するために、一般的には油など液体の離型剤を型に噴霧する。しかし、離型剤を用いると成形後の洗浄^{31),32)}が必要となることや、離型剤の噴霧による環境悪化が問題となる。また、薬剤や食器については、離型剤が使用できない場合もある。それゆえ、離型性に優れた金型コーティング膜を開発することは、洗浄時間の短縮や金型寿命の向上をもたらす点で価値が高い。

金型コーティング膜の離型性を理解するためには、成形物に対するぬれ³³⁾や付着の状態を知ることが重要である。これらの現象は金型コーティング膜の表面エネルギーに支配されていると考えられる。そこで、金型コーティング膜に用い

られる金属窒化物の表面エネルギーに関する文献を調査した結果、これらの実験値は未報告であることがわかった。なお、第一原理計算法により、TiN (100)と(110)の表面エネルギーとして1.75 J/m²と3.13 J/m²の値が報告されている³⁴⁾。また、TiN 各結晶面の表面エネルギーについて、(111)>(110)>(100)の大小関係の結果が報告されている³⁴⁾。しかし、TiN 以外の第一原理計算については報告が見当たらない。

そこで、本節では第一原理計算法を用い、NaCl 型金属窒化物の表面エネルギーを計算した。具体的な計算内容は次の通りである。まず、NaCl 型構造を有するTiN, VN, CrN, ZrN, TaN, NbNの金属窒化物の格子定数を計算し、実験値と比較した。この6種類を計算対象としたのは、これらの金属窒化物が成膜可能なためである。次に、TiN (100)と(110)の表面エネルギーを計算し、報告されている計算値と比較した。さらに、表面緩和や不純物の吸着がない理想的な表面について、TiN, VN, CrN, ZrN, TaN, NbNの表面エネルギーを計算した。

3. 1 NaCl 型金属窒化物の安定構造

本計算では、密度汎関数法¹³⁾に基づく局所密度近似と擬ポテンシャル法を用いた第一原理計算を行った。使用したプログラムパッケージはアクセルリス社製のCASTEP³⁵⁾である。まず、NaCl 型構造を有する金属窒化物について構造最適化を行った。図1にNaCl 型構造の慣用単位胞の計算セルを示す。セル内の原子数は8個である。図1において、黒球が金属原子を、白球がN原子を表している。

表1に金属窒化物の格子定数の計算値を示す。比較のため、実験値^{36)~41)}および実験値と計算値の差も示してある。これより、本計算により得られたTiN, ZrN, VN, NbNの格子定数は、文献値と1%以内の差で一致していることがわかる。また、CrNとTaNの格子定数は文献値とややずれが大きいものの、高々2.8%程度の差で一致している。

3. 2 NaCl 型金属窒化物の表面エネルギー

TiN, VN, CrN, ZrN, TaN, NbN (100)と(110)の表面エ

表1 金属窒化物における格子定数の計算値と実験値の比較

	TiN	VN	CrN	ZrN	TaN	NbN
計算値 (Å)	4.26	4.12	4.04	4.58	4.41	4.41
実験値 (Å)	4.24	4.13	4.15	4.58	4.34	4.41
計算値と実験値の差 (%)	0.47	-0.24	-2.65	0	1.61	0

図1 金属窒化物 NaCl 型構造の計算モデル

エネルギーを算出した。単結晶 CrN を例として、表面エネルギーの算出法を説明する。

- (1) 構造最適化により得られた計算セルから(100), (110)面を切り出し、その表面上に厚さ 10 Å 以上の真空スラブを付加して、数原子からなる表面モデルを作成する。

図 2 に CrN (100) 表面モデルを示す。

- (2) (100)あるいは(110)表面モデルおよび同一個数の原子を含むバルクモデルの全エネルギーを計算する。
- (3) 全エネルギーの値と表面積から、式(6)を用いて表面エネルギー E_s を算出する。

$$E_s = \frac{(E_{surf} - E_{bulk})}{S} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 E_{surf} は(100)表面あるいは(110)表面モデルの全エネルギー、 E_{bulk} はバルクモデルの全エネルギー、 S はモデルにおける(100)面あるいは(110)面の表面積である。

CrN (100) 表面について、図 2 に示す表面モデルと、その半分の表面積を有する表面モデルで計算した表面エネルギーの差は 0.09 J/m^2 であった。それ故、表面エネルギーの大小関係の比較において、少なくとも 0.09 J/m^2 以内の差は有意ではない。本計算により得られた TiN (100) 表面と(110)表面の表面エネルギーは 1.68 J/m^2 と 3.18 J/m^2 であった。これらの値は表面エネルギーの文献値である 1.75 J/m^2 と 3.13 J/m^2 とよく一致している³⁴⁾。

表面エネルギーが小さい場合、面内での原子間結合力が強く、安定な表面を形成している。すなわち、表面において、成形物との相互作用が小さいと考えられる。それゆえ、表面エネルギーの値が低いほど、成形物との離型性が高いと判断できる。

図 3 に各金属窒化物における(100)表面と(110)表面の表面エネルギーの計算値を示す。これより、すべての金属窒化物において、表面エネルギーは(100)表面の方が(110)表面よりも低い値であることがわかる。NaCl 型単結晶では、(100)表面における原子数密度が最も高い。それゆえ、表面に露出し

図 2 CrN (100) 表面の計算モデル

た未結合手(ダングリングボンド)数の面積密度が(110)表面よりも(100)表面の方が少ないことが、各金属窒化物において(100)表面の表面エネルギーが(110)表面より低い理由と考えられる。なお、(111)表面およびそれより高指数面については計算していないが、高指数面になるほど未結合手の面積密度が高くなることから、NaCl 型金属窒化物において(100)表面よりも表面エネルギーが低い結晶表面は存在しないと考えられる。また、計算した金属窒化物において、一般的に離型性が高いといわれている CrN の表面エネルギーが最も低い結果であった。なお、他の金属窒化物(100)表面の間では、表面エネルギーの値に有意な差はみられなかった。

図 4 に(100)表面における金属原子と N 原子の有効電荷を示す。CrN(100)の表面エネルギーが最も低かった理由として、Cr 原子の正の有効電荷と N 原子の負の有効電荷がいずれも小さいことに起因して両原子間のイオン結合力が小さく、そのため表面を形成する際に Cr 原子と N 原子の結合を容易に切ることが可能であることが考えられる。

CrN は金型コーティング膜として実用されている。本計算結果は、CrN の(100)配向性を高めることで、離型性がさらに向上する可能性を示している。

4. まとめ

本論文では、まず、材料を原子や電子の集合体として扱う

図 3 金属窒化物(100)表面と(110)表面の表面エネルギー

図 4 金属窒化物(100)表面の金属原子と N 原子の有効電荷

分子シミュレーション法を紹介したうえで、材料開発におけるその重要性を述べた。

さらに、金型コーティング膜の離型性予測を目的として、第一原理計算を用いて金属窒化物の表面エネルギーを計算した内容を紹介した。具体的には、これまで実験値が報告されていない NaCl 型窒化物の表面エネルギーについて、第一原理計算法を用いて算出した。TiN, VN, CrN, ZrN, TaN, NbN (100) と (110) の表面エネルギーを計算したが、いずれの金属窒化物でも (100) の方が (110) よりも表面エネルギーが低いことがわかった。その中でも、CrN (100) の表面エネルギーが最小であった。

CrN は金型コーティング膜として実用されている。本計算結果は、CrN の (100) 配向性を高めることで、離型性がさらに向上する可能性を示している。

(Received August 30, 2013)

文 献

- 1) 日本表面科学会; 計算機シミュレーションと分析データ解析, p.3, (丸善, 2008).
- 2) 富田佳宏; 日本ゴム協会誌, **82**, 464 (2009).
- 3) 下川智嗣, 平本知之, 喜成年泰, 新宅敦徳; 材料, **56**, 1068 (2007).
- 4) 日本表面科学会; 計算機シミュレーションと分析データ解析, p.71, (丸善, 2008).
- 5) 豊島沙織, 川村隆明; 表面科学, **23**, 431 (2002).
- 6) 影島博之; 応用物理, **75**, 1258 (2006).
- 7) 呉 東和, 宮崎 剛, 大野隆央; 表面科学, **26**, 604 (2005).
- 8) 渡会雅敏, 中村 淳, 名取晃子; 表面科学, **24**, 550 (2003).
- 9) 東 健司; 軽金属, **60**, 411 (2010).
- 10) 東 健司; 軽金属, **60**, 458 (2010).
- 11) 上辻靖智, 野村英太, 小池一步, 佐々誠彦, 井上正崇, 矢野満明; 材料, **58**, 243 (2009).
- 12) 笠井秀明, 赤井久純, 吉田 博; 計算機マテリアルデザイン入門, (大阪大学出版会, 2005).
- 13) P. Hohenberg and W. Kohn; *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- 14) W. Kohn and L. Sham; *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- 15) 前田豊一; 材料試験技術, **54**, 81 (2009).
- 16) 白木尚人, 関 宏友, 浜村尚樹, 鈴木信夫, 新国哲夫; 材料試験技術, **54**, 86 (2009).
- 17) 神田一隆, 嶋田安広, 蓮井俊介; 福井工業大学研究紀要, **39**, 115 (2009).
- 18) 仁平宣弘; 溶接学会誌, **63**, 269 (1994).
- 19) 市村博司; セラミックス, **24**, 433 (1989).
- 20) 菅沼幹裕, 行木啓記, 吉元昭二, 福原 徹; 愛知県産業技術研究所研究報告, **6**, 10 (2007).
- 21) 服部幸司, 松尾 博; 金属, **58**, 68 (1988).
- 22) 市村博司; 資材と素材, **105**, 159 (1989).
- 23) 市村博司, 池永 勝; プラズマプロセスによる薄膜の基礎と応用, p. 115 (日刊工業新聞社, 2005).
- 24) T. Chihai, S. Boucetta and D. Maouche; *Acta Physica Polonica A*, **116**, 1085 (2009).
- 25) D. Maouche, L. Louail, P. Ruterana and M. Maamache; *Computational Materials Science*, **44**, 347 (2008).
- 26) 土屋文隆, 鈴木秀人; 表面技術, **58**, 130 (2007).
- 27) 北田良二, 岡田 晃, 宇野義幸; 型技術, **25**, 37 (2010).
- 28) 山本洋之, 大久保雄司, 小川一文, 内海邦広; 成形加工, **21**, 38 (2009).
- 29) 山本洋之, 大久保雄司, 小川一文; 成形加工, **22**, 104 (2010).
- 30) 佐々木哲夫, 小林義和, 白井健二; 型技術, **17**, 62 (2002).
- 31) 上嶋桂二; 日本ゴム協会誌, **82**, 300 (2009).
- 32) 水本清文; 日本ゴム協会誌, **82**, 323 (2009).
- 33) 國次真輔, 西田典秀, 後藤雅宏; 表面技術, **55**, 214 (2004).
- 34) M. Mario and V. Milman; *Phys. Rev. B*, **62**, 2899 (2000).
- 35) The CASTEP code is available from Accelrys Software Inc.
- 36) J. Pflüger, J. Fink, W. Weber and K. P. Bohnen; *Phys. Rev.*, **B**, **30** 1155 (1984).
- 37) A. Nørlund; *Acta Chem. Scand.*, **A29**, 563 (1975).
- 38) S. Hosoya, T. Yamagishi and M. Tokonami; *J. Phys. Soc. Jpn.*, **24**, 363 (1968).
- 39) N. Pessall, R. E. Gold and H. A. Johansen; *J. Phys. Chem. Solids*, **29**, 19 (1968).
- 40) T. Mashimo, S. Tashiro, T. Toya, M. Nishida, H. Yamazaki, S. Yamaya, K. Oh-ishi and Y. Syono; *J. Mater. Sci.*, **28**, 3439 (1993).
- 41) N. Schönberg; *Acta Chem. Scand.*, **8**, 213 (1954).