

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：63902

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2015

課題番号：23710135

研究課題名(和文) ナノスケール秩序構造に着目した炭素のアモルファス・粒界構造の解明

研究課題名(英文) Investigation of nano-scale order structure of amorphous carbon material

研究代表者

伊藤 篤史 (Ito, Atsushi)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：10581051

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：アモルファス炭素の構造と物性の関係について分子動力学を用いて研究した。まず、アモルファス炭素を精度よく表現できる新しいポテンシャルモデルを開発した。これにより、高圧環境でのグラファイト-ダイヤモンド転移や、プラズマ化学蒸着法によるダイヤモンドライクカーボンの生成過程の分子動力学による再現に成功した。さらに、アモルファス炭素構造の分類に取り組み、4本の炭素間共有結合を持つ炭素原子の密度と弾性率が比例関係にあることや、アモルファス炭素が大きく三種類に分類できることを見出した。発展的課題として、MD-MCハイブリッド手法を開発し、タングステン繊維状ナノ構造の生成過程の再現に成功した。

研究成果の概要(英文)：Relationship between the structure of amorphous carbon and its physical property was investigated by using molecular dynamics simulation. New potential model to accurately represent amorphous carbon material was developed. By this potential model, structure phase transition from the graphite to diamond due to high pressure and the formation process of diamond like carbon by plasma chemical vapor deposition were successfully reproduced by molecular dynamics. Method to classify amorphous carbon structures was investigated. Consequently, the elastic modulus of amorphous carbon increases proportionally to the number density of the carbon atoms with four covalent bonds with the other carbon atoms, and amorphous carbon structure can be classified into three kinds of structures. Furthermore, the MD-MC hybrid simulation method was newly developed in advance research, and then it succeeded in performing the world's first simulation of the formation process of tungsten fuzzy nanostructure.

研究分野：プラズマ - 物質相互作用

キーワード：プラズマ 炭素 アモルファス炭素 プラズマ - 物質相互作用 分子動力学 密度汎関数理論 タングステン ナノ構造

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 固体物質の持つ物性特性はその原子配列に起因するものであり、歴史的に多くの研究がなされてきた。アモルファス(非晶質)物質はその構造の複雑さから未解明の部分が多いものの、単にランダムな原子配置ではない何らかの秩序構造を持つと考えられている。アモルファス構造の仕組みを解明することができれば、より優れた物性を持つ材料開発の可能性が期待できる。中でもアモルファス炭素は、薄膜コーティングによる低摩耗材や耐熱・耐衝撃材として産業応用が進んでいるアモルファス物質である。近年ではダイヤモンドライクカーボン(DLC)と呼ばれる、ダイヤモンドに近い硬さと耐久性を備えたアモルファス炭素材料なども開発され盛んに産業界で使われ始めている。しかしながら、アモルファス炭素構造の分類や物性との関係に関しては十分に解明されていない。アモルファス炭素のメカニズムを解明することで、より優れた物質の開発へと繋がると期待される。

(2) アモルファス炭素の主な生成過程としては、プラズマ化学蒸着法(PCVD)による堆積現象や、プラズマ照射によるグラファイト表面の損耗・スパッタリングが考えられる。特にアモルファス炭素の構造はその生成過程に強く依存するため、プラズマと物質の相互作用現象のメカニズムを解明することが大変重要である。

炭素におけるプラズマ-物質相互作用の研究は核融合炉の内壁に使われるプラズマ対向材料の研究とも強く関連し、プラズマ照射を受けることによる炭素表面のアモルファス化による損耗は核融合炉の成立においても大変重要な課題である。

(3) 科研費課題研究期間内に、核融合分野ではプラズマ対向材料としての研究対象が炭素材からタングステン材へ著しく移り変わった。その中で、ヘリウムプラズマ照射によってタングステン表面にナノサイズのヘリウムバブルが作られ、さらに繊維状のナノ構造へと変化する全く未知の現象が高村らによって発見され[引用文献]、世界的な研究の的となった。本科研費課題の研究においてアモルファス炭素材料のプラズマ-物質相互作用現象を捉えるために開発したシミュレーション手法を応用することで、タングステンの繊維状ナノ構造の生成過程を世界に先駆けて解明することが可能とわかり、当初の期待以上の研究成果が得られた。

### <引用文献>

S. Takamura, N. Ohno, D. Nishijima, S. Kajita, Formation of Nanostructured Tungsten with Arborescent Shape due to Helium Plasma Irradiation, Plasma Fusion Res., Vol. 1, 2006, pp 051.

## 2. 研究の目的

(1) 本研究の目的は、炭素の取り得る豊富なアモルファス構造を原子スケールから分類し、そのナノスケール構造と炭素物質の示す各種の物性特性の関係を明らかにすることである。同時に、現実には作成されるアモルファス炭素物質の多くは、プラズマ化学蒸着法に代表されるプラズマを用いた方法で作成されている点に着目し、プラズマと固体物質の界面で起こる現象を原子スケールから解明することを目指した。

(2) シミュレーションにおいてアモルファス炭素を扱う手法、ならびに、プラズマ-物質相互作用を扱う手法の新規開発に努める。特に原子レベルのシミュレーションは未だに十分な再現能力を持っていないので、手法開発を積極的に行うことで、アモルファス炭素構造の解明だけでなく、将来の原子レベルシミュレーション技術の発展へと貢献する。

(3) 当初想定していなかった発展的課題として、ヘリウムプラズマ照射によるタングステン繊維状のナノ構造の形成過程の解明に取り組んだ。アモルファス炭素生成過程としてのプラズマを使った堆積や損耗のシミュレーションは、プラズマ-物質相互作用研究として核融合炉材料分野への貢献も考慮に入れていたが、当該分野ではヘリウムプラズマによるタングステンの表面の繊維状ナノ構造の形成現象が注目されていた。一方で、この繊維状ナノ構造の形成過程は既存のシミュレーション手法では模擬することができず、形成機構の解明を巡って世界的な競争の場となった。我々はアモルファス炭素のための種々のシミュレーション手法を応用し、本現象の解明に取り組んだ。

## 3. 研究の方法

分子動力学(MD)を中心に、密度汎関数理論(DFT)計算など複数の原子スケールシミュレーション手法を駆使したマルチスケールシミュレーション研究を行う。プラズマによる炭素薄膜の堆積過程やアモルファス構造のサンプリングなどではMDを用いて構造形成をシミュレートした。MDのコードは独自に開発を行ったGLIPSCコードを用いた。また、弾性率等の正確な物性値の算出や、MD用のポテンシャル開発におけるサンプルエネルギーの算出にはDFTによる計算を行った。DFTの実行にはOpenMXコードを用いたが、本研究の実施に当たり、OpenMXの改良を行い、作者ヘフィールドバックすることで開発に貢献した。アモルファス炭素のサンプル構造の採取ではマルチカノニカルMDを採用し、ポテンシャル開発では関数形の最適化においてダウンフォールディング法を採用した。これらもGLIPSCコードの機能として実装した。

また、発展的課題であるタングステンの繊

維状ナノ構造形成では、MDとモンテカルロ法のハイブリッド手法を開発し、原子レベルのシミュレーションで扱える時間スケールの大幅な拡大を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 新しい炭素原子用のポテンシャルモデル開発と高圧下グラファイト-ダイヤモンド転移の再現：MDによってアモルファス炭素薄膜の堆積現象のシミュレーションを行ったが、実験同様にDLCを作成することができなかった。その原因として、Brennerポテンシャルに代表される既存のポテンシャルモデルでは、4本の共有結合を持つsp<sup>3</sup>炭素原子の割合が高いアモルファス炭素構造を表現できないことを突き止めた。そこで、DFTで算出したエネルギーを参照先としてポテンシャルモデルを開発するダウンフォールディング法により、炭素向けの新しいポテンシャルモデルを開発した。この新しいポテンシャルモデルを用いることで、sp<sup>3</sup>炭素原子の割合が高いアモルファス炭素構造を精度良く表現できるようになった。

検証として、高圧下におけるグラファイトからダイヤモンドへの構造相転移現象のMDシミュレーションを行ったところ、実験と同様の15GPaでの相転移を再現することができた(図1)。これはMDによって高圧下グラファイト-ダイヤモンド転移を再現した世界で初めての報告例である。既存のポテンシャルモデルに比べて本研究で作った新しいモデルの優位性が示された。

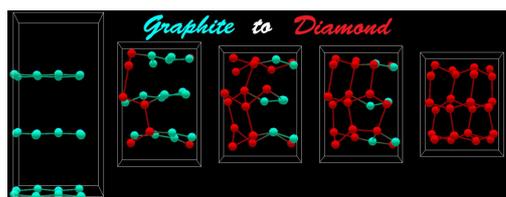


図1：MDで計算したグラファイト-ダイヤモンド転位。緑色および赤色の球がそれぞれ3本の共有結合を持つグラファイト様の炭素原子と4本の共有結合を持つダイヤモンド様の炭素原子を示している。左から右に進むにつれて加圧されている。

(2) プラズマCVDによるDLC薄膜堆積形成過程の解明：先に述べた通り、既存のポテンシャルモデルを使ったMDでは、sp<sup>3</sup>リッチなアモルファス構造の薄膜堆積を模擬することができないという問題があった。しかし、本研究で開発した新しいポテンシャルモデルを利用することで、sp<sup>3</sup>リッチなアモルファス薄膜の堆積を模擬することに成功した(図2)。プラズマCVDの入射エネルギーを変化させて堆積物の構造を調べたところ、実験同様に入射エネルギーが100eV-200eV程度で堆積物のsp<sup>3</sup>炭素原子の

割合が80%程度となりピークを迎えることが示された。それ以上に入射エネルギーを増加させると、sp<sup>3</sup>炭素原子の割合は減少する。この理由として、炭素原子の入射時に堆積物をスパッタリング等で破壊してしまうことで、アモルファス構造の成長を阻害していることが明らかになった。

ただし、低入射エネルギーの場合にはMDで生成されるアモルファス炭素堆積物のsp<sup>3</sup>比が高すぎるという課題が残っている。これはポテンシャルモデルの問題に加えて、MDで再現できる時間スケールの短さ故にアニリング等の構造緩和過程を再現できないことに起因する。MDの時間スケールの壁を超えて構造緩和を行う手法としては、後述のタングステン繊維状ナノ構造形成過程への応用において一定の成功を得た。将来的にこの技術のアモルファス炭素系へのフィードバックが期待できる。

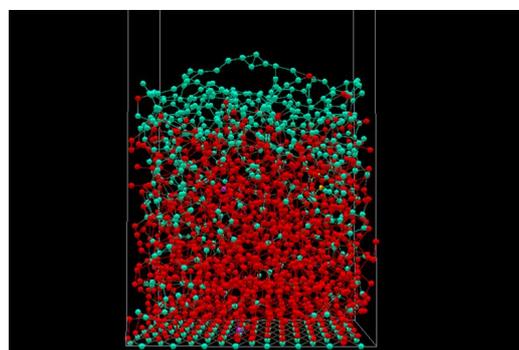


図2：MDで計算したプラズマ化学蒸着法によるダイヤモンドライクカーボンの堆積生成。緑色および赤色の球がそれぞれ3本の共有結合を持つグラファイト様の炭素原子と4本の共有結合を持つダイヤモンド様の炭素原子を示している。

(3) アモルファス炭素構造と弾性率の関係の解明：上述の堆積や高圧圧縮以外にも、プラズマ照射による化学スパッタリングなどをMDで模擬することで、種々の炭素アモルファス構造を計算機上で作るようになった。それらのアモルファス構造と物性値の関係性を調べるため、DFTを用いてアモルファス炭素構造の弾性率を計算した。その結果、sp<sup>3</sup>炭素の数密度の増加に比例して体積弾性率およびヤング率共に増加することが分かった。一方でこれらの弾性率はsp<sup>2</sup>炭素の数密度にはあまり依存しないことが分かった。また、本解析において、アモルファス炭素を特徴づける変数として、sp<sup>3</sup>炭素原子の比率ではなく、単位体積当たりのsp<sup>3</sup>炭素原子の個数密度を用いた方が、アモルファス炭素だけでなくダイヤモンド結晶構造まで弾性率との比例関係を説明できるより良いパラメータであることを見出した。

さらに、水素を含むアモルファス炭素まで解析を進めた。水素を含むアモルファス炭素では、水素がsp<sup>2</sup>結合のダングリングボンド

と結合するため、見かけ上 sp<sup>3</sup> 炭素原子が増加することになる。そこで、水素の含有率を変えながら、先と同様の DFT による弾性率の計算を行った。その結果、水素含有率の増加とともに sp<sup>3</sup> 炭素原子の個数密度も増加するが、一方で弾性率は変化しないか、若干減少することが分かった。

ここで得られた結果は、アモルファス炭素の分類の指標として一般的に用いられる炭素の sp<sup>3</sup> 比と水素の含有量の二つのパラメータは必ずしも適切でないことを示唆したものである。すなわち、sp<sup>3</sup> 炭素原子の増加は DLC のように炭素の硬さの上昇に貢献すると考えられてきたが、水素との結合による sp<sup>3</sup> 炭素原子ではアモルファス炭素の弾性率の上昇には寄与しない。正確なアモルファス炭素の分類をするためには、炭素原子間の結合だけで構成される sp<sup>3</sup> 炭素を測定し分類の指標とすることが適切であると言える。

(4) マルチカノニカル MD を利用したアモルファス炭素構造の探索と分類：アモルファス構造の解析をさらに進めるためには大量のサンプルとなる構造が必要であった。しかし、先に述べた通り MD を用いたアモルファス炭素の生成においても、出来上がるアモルファス炭素の構造が生成過程に強く依存するために、種類として豊富なサンプルを収集するのは困難であった。そこで、たんぱく質等の生体分子の研究で用いられるマルチカノニカル MD を応用し、広いエネルギー空間におけるアモルファス炭素のサンプル構造の採取を試みた。その結果得られたサンプルは、sp<sup>3</sup> 原子の比率の高い DLC 用のアモルファス炭素から、結合数が 2 である sp<sup>1</sup> 原子を多く含む疎なアモルファス炭素まで幅広いサンプル構造を得ることができた。

続いて、得られたサンプル構造を、sp<sup>2</sup> 炭素の比率と sp<sup>3</sup> 炭素の比率の 2 変数で分類し、平均のエネルギーのマップを作った。その結果、sp<sup>3</sup> 炭素と sp<sup>2</sup> 炭素の比率の和が 1 になる直線上で常にエネルギーが低い値を取る

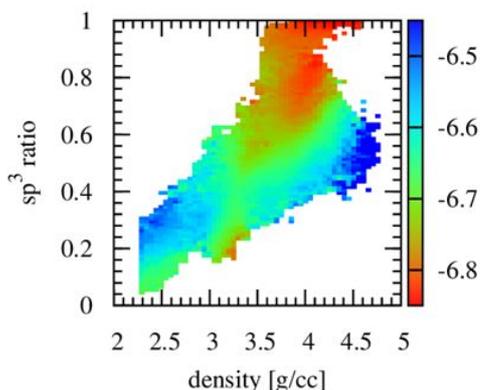


図 3 : アモルファス炭素の平均エネルギーを sp<sup>3</sup> 炭素の比率と密度の関数として描いた二次元マップ。4 つのエネルギー極小点が確認できる。

ことが示された。これは、実験で作成されるアモルファス炭素には sp<sup>1</sup> 炭素がほとんど含まれないことを説明するものであり、これまで用いられている一般的なアモルファス炭素の分類において sp<sup>1</sup> 炭素の比率を考慮せずとも良いことを定性的に裏付ける結果である。

さらに、この解析で示された sp<sup>3</sup> 炭素と sp<sup>2</sup> 炭素の比率の和が 99% 以上のサンプル構造だけを対象に、今度は sp<sup>3</sup> 炭素の比率とサンプル構造の密度の 2 変数による平均エネルギーのマップを作った (図 3)。その結果、少なくとも 4 つのエネルギー極小状態が現れた。これらは、ダイヤモンド結晶構造に相当する状態、sp<sup>3</sup> 原子の比率が高く密度も高い DLC に相当する状、sp<sup>2</sup> 原子の比率が高く密度も低いアモルファス状態、sp<sup>2</sup> 原子の比率が高く密度が高い状態の 4 種であった。重要な点は、sp<sup>3</sup> 原子の比率が高いアモルファス構造と、sp<sup>2</sup> 原子の比率が高いアモルファス構造の間にはエネルギー的な障壁が存在することを定量的に示した点である。これにより、アモルファス状態は連続的に移り変わるものではなく、確かに構造が分類でき、構造転移によって移り変わるものであることが示された。また、出来上がるアモルファス構造が生成過程に依存する理由としても、エネルギー的には sp<sup>2</sup> リッチで疎な構造の極小点か sp<sup>3</sup> リッチで密な構造の極小点かどちらかに落ちていってしまうためだと理解できる。ところで、第 4 の極小点として sp<sup>2</sup> リッチながら密度の高いアモルファスの存在が示唆された。これは、近年見つかったクエンチドカーボンなどのような新しい準安定状態を示唆している可能性があり、今後更なる研究が必要である。

このように、アモルファス炭素構造の分類を進め、秩序構造として確かに分類可能であることを定性的に示すことに成功した。同時に本研究で行った種々の手法開発により、アモルファス炭素を扱うためのシミュレーション技術の向上に貢献した。

(5) ヘリウムプラズマ照射下のタングステンの繊維状ナノ構造の形成過程の解明：これは当初想定していなかった研究成果である。まず、ヘリウムプラズマとタングステン表面の相互作用過程を、ヘリウム原子の材料への侵入過程、ヘリウム原子の材料内での拡散・凝集過程、ヘリウムバブルの成長過程、繊維状ナノ構造の成長過程の四段階の過程に分類できることを提唱した。第一の侵入過程に関しては二体衝突近似シミュレーションによる解析を行い、バブルや繊維状ナノ構造を作るヘリウムプラズマ照射と、それらを作らない水素、ネオン、アルゴンとで比較を行った。その結果、ヘリウムと水素ではスパッタリングが起こりにくく、侵入長からも多量の原子がタングステン内に供給されていることがわかった。一方でネオンやアルゴンでは

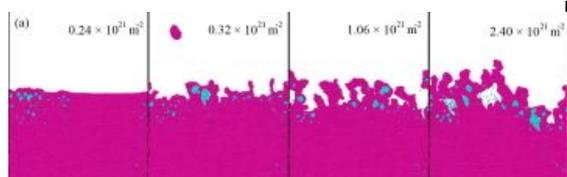


図4：MD-MCハイブリッド法によるタングステンの繊維状ナノ構造の成長過程の再現．紫色および水色の領域がそれぞれタングステン原子およびヘリウム原子を示している．左から右に進むにつれて時間の経過を示している．

低エネルギーからスパッタリングが発生するため、表面損耗させずに材料内へ侵入できるエネルギーウィンドウが非常に狭いことが分かった．第二の拡散・凝集過程に関してはDFTを用いた解析を行った．結合エネルギーの比較から、ヘリウムは格子間や空孔において周りのタングステンを押し広げながら際限なく凝集することが示唆された．一方で、水素は格子間では凝集できず、空孔中でも6原子程度で凝集が止まる．これがヘリウムバブルを作るか否かの違いになっていると考えられる．第三のヘリウムバブルの成長過程に関しては、MDを用いた解析を行った．MDの実施においては、炭素向けのポテンシャルモデルの開発で用いたダウンフォールディング法を応用し、タングステン-ヘリウム系の新しいポテンシャルモデルを開発した．結果として、DFTとの誤差が0.01eV/atom以下となる精度の高いポテンシャルモデルを得ることができた．これを用いてDFTでは計算資源の問題で扱えなかった100原子以上の大きさのヘリウムバブルへの成長を再現することに成功した．

第四過程の繊維状ナノ構造への成長は、既存のシミュレーション手法では再現することができなかった．ヘリウムバブルの成長に伴い発生する応力でタングステンが変形する効果はMDで再現することができることは、先の第三段階までの研究で分かっていた．しかし、MDの扱える時間スケールは短いため、実験相当の低いフラックス(入射頻度)では成長に必要なヘリウムのフルーエンス(総入射量)を稼ぐことができない．一方で、必要なフルーエンスを稼ぐためにフラックスを高く設定してしまうと、材料内部でのヘリウム原子の拡散を十分に再現することができない．このような問題のため、MDでの再現は難しい．そこで新しい手法として、タングステンの変形をMDで計算し、ヘリウムの拡散現象をランダムウォーク様のモンテカルロ(MC)法で計算するMD-MCハイブリッド法を開発した．その結果、扱える時間スケールが大幅に伸び、実験同様のフラックスで成長に必要なフルーエンスを稼ぐ計算が可能となった．これにより、タングステン繊維状ナノ構造の成長過程を世界で初めてシミュレーションで再現することに成功

した(図4)．本結果は世界的に評価を受け、4件の国際会議の招待講演に選ばれた．

昨今では、複数のシミュレーション手法を使い分けるマルチスケールシミュレーションが主流になってきているが、本研究で開発したMD-MCハイブリッド法は単に使い分けるだけでなく、複数の手法を連成させることによりシミュレーションで扱う時間スケールを飛躍的に拡大させることができた．特にフラックスとフルーエンスの関係は、プラズマ-物質相互作用現象において最も重要な要素であり、実験との比較において現象の再現性の肝となる．先に述べたアモルファス炭素の堆積現象に関しても、この点が大きな課題として残っている．しかし、MD-MCハイブリッド法ならびに、そこで得たハイブリッド法によって時間スケールを拡大する考え方を炭素材料でのプラズマ-物質相互作用現象へフィードバックすることで、将来の発展が期待できる．

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計10件)

A. M. Ito, A. Takayama, Y. Oda, T. Tamura, R. Kobayashi, T. Hattori, S. Ogata, N. Ohno, S. Kajita, M. Yajima, Y. Noiri, Y. Yoshimoto, S. Saito, S. Takamura, T. Murashima, M. Miyamoto, and H. Nakamura, Hybrid simulation research on formation mechanism of tungsten nanostructure induced by helium plasma irradiation, *Journal of Nuclear Materials*, 査読有, Vol. 463, 2015, pp. 109-115,

DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.01.018

Atsushi M. Ito, Arimichi Takayama, Yasuhiro Oda, Hiroaki Nakamura, The First Principle Calculation of Bulk Modulus and Young's Modulus for Amorphous Carbon Material, *J. Phys.: Conference Series*, 査読有, Vol. 518, 2014, 012011,

DOI: 10.1088/1742-6596/518/1/012011

Atsushi M. Ito, Seiki Saito, Arimichi Takayama, Hiroaki Nakamura, Formation and Classification of Amorphous Carbon by Molecular Dynamics Simulation, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 査読有, Vol. 52, 2013, 01AL04,

DOI: 10.7567/JJAP.52.01AL04

Atsushi M. Ito, Arimichi Takayama, Seiki Saito, Noriyasu Ohno, Shin Kajita, and Hiroaki Nakamura, Molecular Dynamics Simulation of Chemical Vapor Deposition of Amorphous Carbon Dependence on H/C Ratio of Source Gas, *Jpn. J. Appl.*

〔学会発表〕(計 4 0 件)

A. M. Ito, Y. Oda, H. Nakamura, Molecular Dynamics and Density Functional Simulations for Classification of Hydrogenated Amorphous Carbon, the 17th International Congress on Plasma Physics (ICPP 2014), Lisbon, Portugal, September 15-19, 2014, 招待講演.

A. M. Ito, A. Takayama, Y. Oda, T. Tamura, R. Kobayashi, T. Hattori, S. Ogata, N. Ohno, S. Kajita, M. Yajima, Y. Noiri, Y. Yoshimoto, S. Saito, S. Takamura and H. Nakamura, Molecular dynamics research on formation mechanism of tungsten nanostructure induced by helium plasma irradiation, the 21st International Conference on Plasma Surface Interactions in Controlled Fusion Devices (21st PSI), Ongakudo, Kanazawa Ishikawa, Japan, May 26-30, 2014, 招待講演.

Atsushi M. Ito, Formation and Classification of Amorphous Carbon by Molecular Dynamics Simulation, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2012), March 4-8, 2012, Chubu University, Aichi, Japan, 招待講演.

〔図書〕(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www-fps.nifs.ac.jp/ito/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤 篤史 (ITO, Atsushi M.)

核融合科学研究所・ヘリカル研究部・准教授

研究者番号：10581051