

## 第一原理計算によるナノ結晶ダイヤモンドの非 $sp^3$ 結合領域の構築と その弾性特性に及ぼす影響の解析\*

谷垣 健一<sup>\*1</sup>, 多根井 寛志<sup>\*2</sup>, 草部 浩一<sup>\*3</sup>  
萩 博次<sup>\*2</sup>, 中村 暢伴<sup>\*2</sup>, 平尾 雅彦<sup>\*4</sup>

### *Ab-Initio* Calculation Model for Nanocrystalline Diamond with Non- $sp^3$ Bonded Region and Its Effect on Elastic Properties

Kenichi TANIGAKI, Hiroshi TANEI, Koichi KUSAKABE,  
Hirosugu OGI<sup>\*5</sup>, Nobutomo NAKAMURA and Masahiko HIRAO

<sup>\*5</sup> Graduated School of Engineering Science, Osaka University,  
1-3 Machikaneyamacho, Toyonaka-shi, Osaka, 560-8531 Japan

In this paper, we propose a diamond structure including stacking faults as a candidate atomic-scale model for nanocrystalline diamond (NCD) with a small amount of non- $sp^3$  bonded region. The previous work reveals that NCD thin films show unusual elastic behavior, where the diagonal elastic constants decrease and the off-diagonal elastic constants increase as the grain size decreases. Using *ab-initio* calculations, the stable stacking-fault structures are obtained, whose partial density of states (PDOS) of the  $2p_z$  orbital of the carbon atoms facing stacking faults behave as those of non- $sp^3$  bonded atoms. Elastic constants of these structures are calculated from changes in the total energy by applying strains, which consistently explain the unusual elastic behavior of NCD films. This result shows that a combination of measurement and theoretical calculation is effective to analyze the relationship between microscopic structures and macroscopic property.

**Key Words:** First Principle Analysis, *Ab-Initio* Calculation, Elasticity, Anisotropy, Stacking Fault, Grain Boundary, Diamond Structure

## 1. 緒 言

化学気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法によって作製されるダイヤモンド薄膜は、超高周波表面弾性波フィルタ<sup>(1)(2)</sup>として応用されている他、パワー半導体デバイスや超伝導デバイスなど様々な分野への応用が期待されている。通常、CVD法では結晶粒径がマイクロメートルオーダーの多結晶ダイヤモンドが作製されるが、原料ガス中に  $N_2$  を微量に添加することで二次核の発生が促進され、結晶粒径がナノメートルオーダーのナノ結晶ダイヤモンド (Nanocrystalline Diamond : NCD) 薄膜が形成されることが知られている<sup>(3)-(5)</sup>。NCD 薄膜は表面の平滑性に優れるほか、電気伝導性を有するなどの特徴的な性質を示し<sup>(6)</sup>、ダイヤモンドデバイスの機能向上を目指す観点からも次世代デバイス基盤材料として注目されている。

NCD 薄膜の内部組織については、これまでに様々な研究が行われてきた。例えば、電子エネルギー損失分

光 (Electron Energy-Loss Spectroscopy : EELS) 法やラマン散乱法を用いた内部組織に関する研究により、NCD 薄膜は大部分の  $sp^3$  結合炭素から構成される領域 (NCD においてはこれを結晶粒とみなす) と、それらの界面に存在する  $sp^2$  結合炭素からなる領域により構成されることが示唆されている<sup>(7)-(9)</sup>。 $N_2$  の添加によるこのような炭素系不純物の混入は、ダイヤモンド特有の高剛性、高強度といった優れた機械的特性が失われる原因となる恐れがある。

我々はこれまでに、共鳴超音波スペクトロスコピーとブリルアン振動によって NCD 薄膜の弾性定数を精密に測定した<sup>(10)(11)</sup>。その結果、薄膜作製時の  $N_2$  流量が増加すると、弾性定数マトリクスの対角成分が減少し、非対角成分が増加することを明らかにした (図 1)。 $N_2$  流量が増加すると結晶粒径は小さくなり、粒界が占める体積分率が増加する。また、組織内に欠陥が存在すると、応力集中により局所的な変形量が増加して巨視的な弾性定数は減少する。したがって、対角弾性率の減少は粒界中の微小欠陥や不完全結合部などによって説明することができる。しかしこれらは非対角弾性率の増加を説明することができなかった<sup>(10)</sup>。この異常な弾性特性を検証するために、 $sp^3$  領域の界面に存在する  $sp^2$  系結合炭素からなる領域と弾性定数の関係に注目した。ダイヤモンド母材中に非常に薄い円盤状の介

\* 原稿受付 2008年12月25日。

<sup>\*1</sup> 学生員, 大阪大学大学院基礎工学研究科(☎560-8531 豊中市待兼山町1-3)。

<sup>\*2</sup> 正員, 大阪大学大学院基礎工学研究科。

<sup>\*3</sup> 大阪大学大学院基礎工学研究科。

<sup>\*4</sup> 正員, フェロー, 大阪大学大学院基礎工学研究科。

E-mail: ogi@me.es.osaka-u.ac.jp

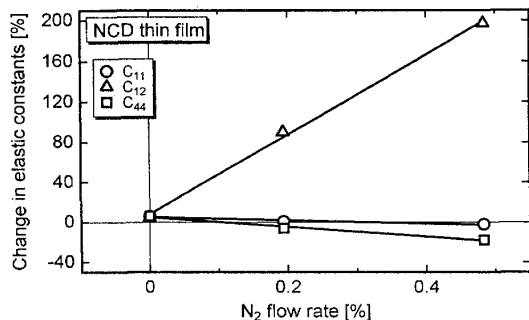


Fig. 1 Changes of elastic constants of NCD thin films from those of bulk diamond as a function of N<sub>2</sub> flow rate. The values are calculated by the Hill approximation of measurements in Ref. 10 and Ref. 11.

在物が存在するモデルを考え、マイクロメカニクス計算<sup>(12),(13)</sup>を行った結果、 $sp^3$ 領域の結晶粒の界面に、 $a$ 軸が界面に平行、 $c$ 軸が垂直な方向を向いた円盤状の単結晶グラファイトが存在する場合のみ、NCD薄膜の弾性異常をよく説明できることを報告した<sup>(14)</sup>。

しかし、マイクロメカニクス計算は巨視的なモデルを対象としているために、スケールに起因する問題に対応できないという欠点がある。例えば、介在物のアスペクト比を 10000 とすれば、ナノメートルオーダーの粒界に存在する円盤状のグラファイト単結晶の厚さは原子間距離よりも小さくなり、現実的ではない。このような原子レベルの微細構造を議論するためには、巨視的な機械的特性だけではなく、電子論的な相互作用を考慮に入れるなどして微視的な観点から議論する必要がある。我々はまず、薄い  $sp^2$  領域を模擬するためにダイヤモンド中に薄いグラファイト層を挿入した超格子モデルを構築して後述する第一原理計算法による検証を試みたが、この組織はエネルギー的に不安定であり、 $sp^3$ 結合領域中に  $sp^2$ 結合層が安定して存在する組織は得られなかった。そこで次に積層欠陥ダイヤモンド構造に注目した。積層欠陥に接する原子は原子間の結合が弱まり、 $sp^3$ 結合とは異なる振る舞いを示す可能性がある。

本研究ではダイヤモンド中に非  $sp^3$  結合領域を含んだモデルとして積層欠陥を含むダイヤモンド構造を提案する。第一原理計算を用いてこの構造の安定な原子配置を求め、ひずみを与えた状態のトータルエネルギーの変化からこの構造の弾性定数を算出する。さらに Hill 近似<sup>(15)</sup>を施すことにより、ダイヤモンド中に薄い非  $sp^3$  結合領域がランダムに分布した状態の等方的な弾性定数を求める。そして NCD に対する実験結果との比較検討を行う。

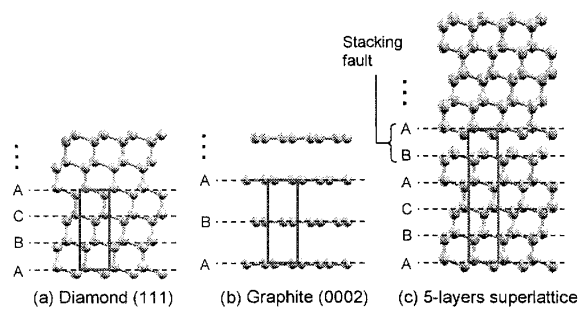


Fig. 2 Sideviews of (a) monocrystal diamond (111), (b) monocrystal graphite (0002), and (c) 5-layers diamond superlattice. The broken lines represent the atomic layers (A, B, and C) and the boxes represent the unit cells.

## 2. 計算方法

### 2.1 計算条件

本研究では、密度汎関数理論<sup>(16)</sup> (Density-Functional Theory : DFT) に基づく第一原理計算パッケージ、Plane-Wave Self-Consistent Field<sup>(17)</sup> (PWscf) を用いる。PWscf では、各原子の内殻電子は原子核に拘束されていると考え、それらの影響を原子核ポテンシャルに内包させる擬ポテンシャル法を用いる。また、擬ポテンシャルに含まれない外殻電子の波動関数は平面波基底を用いて展開される。本研究ではウルトラソフト擬ポテンシャルを使用し、電子間の交換相関エネルギーは局所密度近似<sup>(18)</sup> (Local Density Approximation : LDA) を用いて近似する。平面波基底および電荷密度のエネルギーカットオフはそれぞれ 40 Ry, 200 Ry とし、 $k$ 点メッシュは  $8 \times 8 \times 8$  とする。

### 2.2 計算モデルと構造最適化

直交座標系において主軸の一つを最密面に垂直な方向にとった構造であるダイヤモンド(111)とグラファイト(0002)は、どちらも面内等方性の対称性 (三重回転対称) を示す積層構造である。ダイヤモンド(111)は ABC 積層 (図 2(a))、グラファイト(0002)は AB 積層構造である (図 2(b))。積層欠陥ダイヤモンド構造の計算モデルとして、4, 5, 7, 8, 10, および 11 層ダイヤモンド構造を計算に供する。これらの構造は、結晶として繰り返し配置した場合、AA もしくは BA となる部分が存在するために、積層欠陥を含むダイヤモンド構造となる。これらの積層欠陥を、以後それぞれ AA 積層欠陥および BA 積層欠陥と呼ぶ。BA 積層欠陥構造の例として 5 層ダイヤモンド構造の初期状態を図 2(c)に示す。

これらのモデルに対して構造最適化を行い、安定な

Table 1 Calculated lattice parameters  $a$  and  $c$  of diamond(111) and graphite(0002).

	Diamond (111)	Graphite(0002)
$a$ [Å]	Reference	2.522
	Calculated	2.493
	Difference	-1.1 %
$c$ [Å]	Reference	6.180
	Calculated	6.107
	Difference	-1.2 %

構造を決定する。まず与えた構造に対してセルフコンシステント計算を行い、電荷密度分布から内部応力を計算する。内部応力状態であれば、原子が平衡位置に存在していないことを意味する。そこで、応力を緩和する方向に原子の位置と格子定数を微調整し、再びセルフコンシステント計算を行う。この過程を繰り返すことで、与えられた構造の安定な状態、すなわち各原子の平衡位置と格子定数を決定する。

なお、積層欠陥構造の初期値として必要な格子定数を決定するために、まず文献値<sup>(19)</sup>を初期値として無欠陥ダイヤモンド(111)の構造最適化を行った。文献値の格子定数は立方格子の一辺の長さであるため、 $\sqrt{2}/2$ 倍することで六方晶の格子定数  $a$  とした。同様にグラフアイト(0002)についても計算を行った。得られた格子定数を表1に示す。文献値との差異は1%程度であり、本研究で使用した近似の妥当性を確認した。これらの値を用いて積層欠陥構造の格子定数の初期値を決定した。

本研究では、面内の三回回転対称性を失わないと仮定して構造最適化を行った。例えば、ダイヤモンド(111)の清浄表面では表面原子層の再構成が起こり得る事が報告されているが<sup>(20)</sup>、対称性を保持したままの構造最適化ではこのような表面再構成の構造にたどり着くことはできない。しかしながら、実際の NCD 組織中の結晶粒界は熱力学的な非平衡組織であり、多くの格子欠陥や不純物原子の存在によって緩和が拘束される可能性もあることから、理想表面と同様の再構成には至らないことも十分考えられる。したがって、第一原理計算によって得られた構造が矛盾なく実験結果を説明することができれば、この構造に代表される欠陥こそが NCD の機械的性質を特徴付けている可能性がある。すなわち、面内等方性という制限をかけた計算結果であったとしても、これまでの巨視的なモデルよりも妥当かつ重要なモデルとなる。

### 2・3 弾性定数の算出 単位格子の大きさを示す

基本並進ベクトル  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ , および  $\mathbf{a}_3$  の組に対し、ひずみテンソルを用いて変形マトリクス  $\mathbf{D}$  を次のように定義する。

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1 + \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ & 1 + \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ sym. & & 1 + \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (1)$$

変形後の単位格子の大きさ  $\mathbf{a}'_1$ ,  $\mathbf{a}'_2$ , および  $\mathbf{a}'_3$  は  $\mathbf{D}$  を用いて次のように表される。

$$\begin{Bmatrix} \mathbf{a}'_1 \\ \mathbf{a}'_2 \\ \mathbf{a}'_3 \end{Bmatrix} = \mathbf{D} \begin{Bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \\ \mathbf{a}_3 \end{Bmatrix} \quad (2)$$

物質を弾性変形させると、なされた仕事により系のトータルエネルギーが増加する。このときのトータルエネルギーをひずみの関数として、平衡体積  $V_0$  のときのエネルギー  $E(V_0)$  まわりでテイラー展開すると次式が得られる<sup>(21)</sup>。

$$E(V, \alpha) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \sum_{a,b} \tau_{ab} \alpha_{ab} + \frac{1}{2} \sum_{a,b,c,d} C_{abcd} \alpha_{ab} \alpha_{cd} \right) \quad (3)$$

これを Voigt 表記により、工学ひずみを用いた関係に書き直すと次式を得る。

$$E(V, \alpha) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \sum_i \tau_i \alpha_i \xi_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} C_{ij} \alpha_i \xi_i \alpha_j \xi_j \right) \quad (4)$$

ここで、 $\tau_i$  は独立な六つの応力成分であり、残留応力を表す。 $\xi_i$  は工学ひずみを表現する係数 ( $i=1,2,3$  のとき  $\xi_i=1$ ,  $i=4,5,6$  のとき  $\xi_i=2$ )、 $C_{ij}$  は弾性定数である。ひずみを  $\pm 1\%$  の範囲で単位格子に与えた際のトータルエネルギーを第一原理計算によって求め、プロットした点に対して二次関数でフィッティングを行うことにより式 (4) を決定し、その係数より弾性定数を決定する。面内等方性 (六方晶系) の対称性をもつ結晶の独立な弾性定数は  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$ ,  $C_{33}$ , および  $C_{44}$  の五つである。以下、具体的に手順を示す。

### 2・3・1 $C_{11}$ および $C_{12}$ 変形マトリクス $\mathbf{D}$ が

式 (5) のようになるとき、単位格子は  $xy$  平面上の平面ひずみ状態となる。

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1 + \alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 + \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

このとき、式 (4) は次式となる。

$$E(V, \alpha) = E(V_0, 0) + V_0 \left[ (\tau_1 + \tau_2) \alpha + (C_{11} + C_{12}) \alpha^2 \right] \quad (6)$$

次に、次式により別の平面ひずみ状態を与える  $\mathbf{D}$  を考

える。

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1+\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1-\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (7)$$

このときの式 (4) は次のようになる。

$$E(V, \alpha) = E(V_0, 0) + V_0 [(\tau_1 - \tau_2)\alpha + (C_{11} - C_{12})\alpha^2] \quad (8)$$

式 (6) および (8) より  $C_{11}$  および  $C_{12}$  を得る。

### 2・3・2 $C_{33}$ z軸に沿う一軸ひずみ状態を表す $\mathbf{D}$

と、そのときの式 (4) は次のように書ける。

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\alpha \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$E(V, \alpha) = E(V_0, 0) + V_0 \left( \tau_3 \alpha + \frac{C_{33}}{2} \alpha^2 \right) \quad (10)$$

これより  $C_{33}$  を得る。

### 2・3・3 $C_{44}$ xz平面内のせん断ひずみを表す $\mathbf{D}$

と、そのときの式 (4) は次のように書ける。

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \alpha \\ 0 & \alpha & 1 \end{bmatrix} \quad (11)$$

$$E(V, \alpha) = E(V_0, 0) + V_0 (2\tau_4 \alpha + 2C_{44} \alpha^2) \quad (12)$$

式 (12) より  $C_{44}$  を得る。

### 2・3・4 $C_{13}$ xz平面内の平面ひずみを表す $\mathbf{D}$ ,

およびそのときの式 (4) は次のように書ける。

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1+\alpha & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1+\alpha \end{bmatrix} \quad (13)$$

$$E(V, \alpha) = E(V_0, 0) + V_0 \left[ (\tau_1 + \tau_3)\alpha + \left( \frac{C_{11} + C_{33}}{2} + C_{13} \right) \alpha^2 \right] \quad (14)$$

式 (14) および、すでに決定した  $C_{11}$  および  $C_{12}$  から  $C_{13}$  を得る。

### 2・3・5 $C_{66}$ 面内等方性を示す場合の $C_{66}$ は,

他の独立な弾性定数を用いて次式から求められる。

$$C_{66} = (C_{11} - C_{12})/2 \quad (15)$$

## 3. 計算結果および考察

### 3・1 構造最適化と層間距離

本研究では六方晶

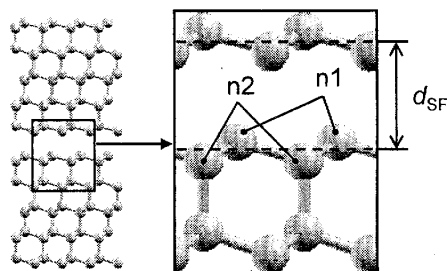


Fig. 3 Optimized structure of 5-layer (111) diamond structure with the BA stacking fault.

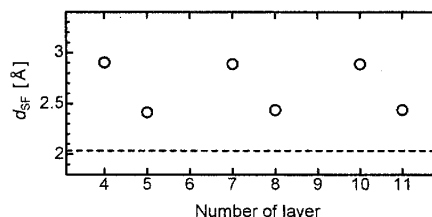


Fig. 4 Stacking fault distance  $d_{SF}$  in the optimized diamond structures. The broken lines represent the layer distance of the defect-free diamond.

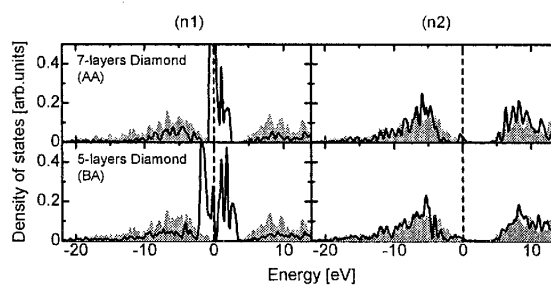


Fig. 5 PDOS of the  $2p_z$  orbital of (left) n1 and (right) n2 atoms in stacking fault structures. The shaded areas represent PDOS of the  $2p_z$  orbital of the defect-free monocrystal diamond.

系の対称性を維持したまま構造最適化を行ったため、構造最適化による変化は面外方向に現れる。図3に、構造最適化後の5層ダイヤモンド構造および、その積層欠陥部分の拡大図を示す。構造最適化の結果、積層欠陥ダイヤモンド構造では積層欠陥部分の層間距離  $d_{SF}$  が無欠陥部分の層間距離よりも増加し、本来結合すべき原子同士の間隔が広がった状態で安定化する。すべての構造において、積層欠陥部分以外の層間距離に大きな変化は見られない。図4に各構造の構造最適化後における積層欠陥部分の層間距離  $d_{SF}$  を示す。図4中の破線は、単結晶ダイヤモンドの層間距離である。 $d_{SF}$  はAA積層欠陥(4, 7, 10層)とBA積層欠陥(5, 8, 11層)で異なる値を示すが、層数の増加による影響は見られない。このことから、積層欠陥部分が構造全体の弾性特性に及ぼす影響は、AA積層欠陥とBA

積層欠陥で異なることが考えられる。

### 3.2 状態密度 積層欠陥部分では層間方向の $sp^3$

結合が切断され、 $sp^2$  結合的な性質を示すのではないかと考え、考察を行った。 $sp^3$  結合と  $sp^2$  結合の差は、混成軌道に  $2p_z$  軌道が関与するかどうかである。そこで各原子の  $2p_z$  軌道に由来する部分状態密度 (Partial Density Of State: PDOS) を求めた。積層欠陥を構成する原子に注目し、積層欠陥に直面する原子を  $n1$ 、その内側の隣接する原子を  $n2$  とした (図3右)。図5に7層 (AA 積層欠陥) および5層 (BA 積層欠陥) 構造の  $n1$  および  $n2$  原子の  $2p_z$  軌道による PDOS を実線で示す。影の部分は無欠陥単結晶の値であり、 $sp^3$  結合時の  $2p_z$  軌道による PDOS を表す。全ての積層欠陥構造において、 $n2$  原子の PDOS は無欠陥単結晶とほぼ等しくなった。一方、 $n1$  原子の PDOS は、無欠陥単結晶ではバンドギャップに相当する部分で高い密度を示し、AA 積層欠陥と BA 積層欠陥で異なるピーク形状を示した。このようなフェルミ準位付近の PDOS 分布により、 $n1$  原子ではバンドギャップの減少または消滅が起こると考えられる。これは NCD 薄膜において導電性が観測されたとする実験結果<sup>(4)</sup>と矛盾しない。

一般的に、理想的な結晶表面などで結晶の周期性が途絶えるとき、最表面原子のダングリングボンドによって、フェルミ準位付近に大きな DOS のピークが現れることが知られている。このことから、積層欠陥によって  $n1$  原子の  $sp^3$  結合が切断された結果、欠陥部分にダングリングボンドが出現しているのではないかと考えられる。また、ピーク形状の違いから、層間距離の結果と同様、AA 積層欠陥と BA 積層欠陥では弾性特性に及ぼす影響が異なる可能性がある。

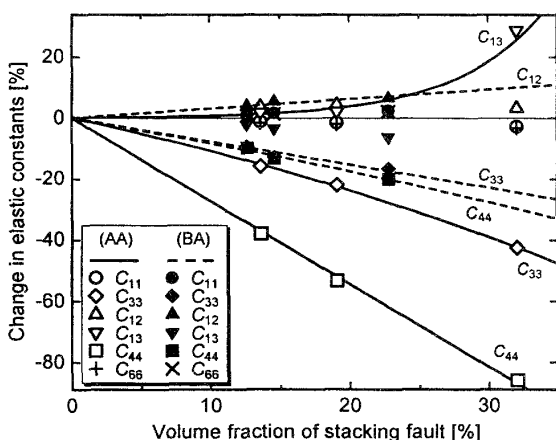


Fig. 6 Relationship between calculated elastic constants of monocrystal diamond structures with stacking faults and volume fraction of the stacking faults.

### 3.3 積層欠陥構造の弾性定数 計算の結果得た

構造は巨視的に面内等方性を示し、五つの独立な弾性定数を有する。これらを計算し、無欠陥単結晶の値からの変化率を求めた。弾性定数の変化率と積層欠陥部分の体積分率の関係を図6に示す。全ての構造において対角弾性率  $C_{33}$  および  $C_{44}$  が積層欠陥の体積分率の増加とともに大きく減少する。これらは面直方向の結合力を反映する量であり、積層欠陥部分において層間の共有結合が弱くなることを示している。一方、非対角弾性率  $C_{12}$  および  $C_{13}$  は増加する傾向が見られたが、その変化率は  $C_{33}$  および  $C_{44}$  の減少率と比較すると小さい。積層欠陥の幾何学的構造による差を見ると、AA 積層欠陥は BA 積層欠陥よりも大きな影響を弾性特性に及ぼすことがわかる。

### 3.4 ランダム配向積層欠陥構造の弾性定数 求

めた弾性定数に対して Hill 近似<sup>(15)</sup>による等方体近似を行った。Hill 近似を積層欠陥構造に適用することにより、 $sp^3$  結合のみで構成される領域と、薄い層状の非  $sp^3$  結合領域がランダムな方向を向いて配置された場合の弾性定数を求めることができる。実際の NCD は多結晶体であり、等方体とみなすことができるため、ランダム配向した積層欠陥モデルを構築することで実験結果と比較することができる。等方体においては  $C_{11}$  と  $C_{12}$  の二つの成分が独立である ( $C_{44} = (C_{11} - C_{12}) / 2$ )。Hill 近似により求めた多結晶体の弾性定数の変化率と積層欠陥部分の体積分率の関係を図7に示す。すべての構造において、対角弾性率  $C_{11}$ 、 $C_{44}$  の減少と非対角弾性率  $C_{12}$  の大幅な増加が見られた。この結果は、図1に示した NCD 薄膜の弾性定数計測結果<sup>(10),(11)</sup>とよく一致する。また、弾性定数の変化率は、欠陥厚さの大き

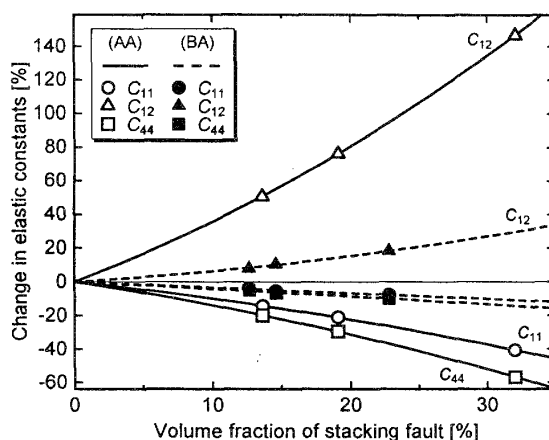


Fig. 7 Relationship between calculated elastic constants of polycrystal diamond structures with stacking faults and volume fraction of the stacking faults.

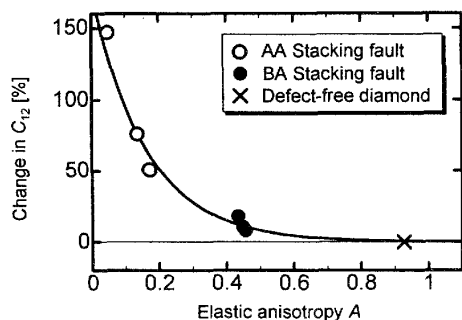


Fig. 8 Relationship between changes in off-diagonal elastic constant  $C_{12}$  and elastic anisotropies of non- $sp^3$  bonded region.

いAA積層欠陥の方がBA積層欠陥よりも大きい。このことから、積層欠陥による多結晶体の弾性定数への影響は、組織中の積層欠陥の幾何学的な構造によって変化するといえる。

### 3・5 非 $sp^3$ 結合領域の弾性異方性 図6および

図7より、巨視的な  $C_{12}$ が増加する条件として、面外方向の弾性率が減少することによる弾性的な異方性が考えられる。このような異方性を評価する指標として、次式で定義される Zener による異方性パラメータ  $A$  が知られている<sup>(22)</sup>。

$$A = 2C_{44} / (C_{11} - C_{12}) \quad (16)$$

図8に、非  $sp^3$  結合領域の弾性異方性  $A$  と巨視的な  $C_{12}$  の変化率との関係を示す。図8より、両者には強い相関があり、 $A$  値が極端に小さい時に  $C_{12}$  が大きく増加することがわかる。

## 4. 結 言

本研究では、NCDの結晶粒界に存在する非  $sp^3$  結合領域のモデルとして積層欠陥ダイヤモンド構造を提案し、この構造に対して密度汎関数法に基づく第一原理計算を用いて、安定性の検証と弾性定数の算出を行った。計算の結果、積層欠陥部分の層間距離が変化することで安定となり、積層欠陥によって結合が切断された原子が非  $sp^3$  結合的な性質を持つことが示唆された。積層欠陥構造の弾性定数は、層間方向の結合の切断により、対角弾性率  $C_{33}$  および  $C_{44}$  が減少する傾向がみられた。また、Hill 近似を用いて多結晶体の弾性定数を算出した結果、対角弾性率  $C_{11}$ 、 $C_{44}$  が減少し、非対角弾性率  $C_{12}$  が増加する傾向がみられた。また、 $sp^3$  結合領域中に強い弾性異方性を持つ非  $sp^3$  結合領域が存在する場合、これが巨視的な弾性特性の  $C_{12}$  を増加させるとことが示された。積層欠陥ダイヤモンド構造に対

するこれらの計算結果は、これまでに報告されている NCD の機械的・電気的な特性とよく一致した。本研究によって、微細構造の形態とその巨視的な性質に及ぼす影響の解明に対して、弾性定数の精密測定と第一原理による理論計算の組み合わせが有力な手法であることを示した。

## 文 献

- (1) Bénédic, F., Assouar, M. B., Kirsch, P., Monéger, D., Brinza, O., Elmazria, O., Alnot, P. and Gicquel, A., *Diamond and Related Materials*, Vol. 17 (2004), pp. 804-808.
- (2) Bensmaine, S., Brizoual, L., Elmazria, O., Fundenberger, J.J., Belmahi, M., Benyoucef, B., *Diamond and Related Materials*, Vol. 137 (2004), pp. 1420-1423.
- (3) Zhou, D., Krauss, A. R., Qin, L. C., McCauley, T. G., Gruen, D. M., Corrigan, T. D., Chang, R. P. H. and Ganser, H., *Journal of Applied Physics*, Vol. 82 (1997), pp. 4546-4550.
- (4) Bhattacharyya, S., Auciello, O., Birrell, J., Carlisle, J. A., Curtiss, L. A., Goyette, A. N., Gruen, D. M., Krauss, A. R., Schlueter, J., Sumant, A. and Zapol, P., *Applied Physics Letters*, Vol. 79 (2001), pp. 1441-1443.
- (5) Birrell, J., Carlisle, J. A., Auciello, O., Gruen, D. M. and Gibson, J. M., *Applied Physics Letters*, Vol. 81 (2002), pp. 2235-2237.
- (6) Gerbi, J. E., Auciello, O., Birrell, J., Gruen, D. M., Alphenaar, B. W. and Carlisle, J. A., *Applied Physics Letters*, Vol. 83 (2003), pp. 2001-2003.
- (7) Birrell, J., Gerbi, J. E., Auciello, O., Gibson, J. M., Johnson, J. and Carlisle, J. A., *Diamond and Related Materials*, Vol. 14 (2005), pp. 86-92.
- (8) Birrell, J., Gerbi, J. E., Auciello, O., Gibson, J. M., Gruen, D. M. and Carlisle, J. A., *Journal of Applied Physics*, Vol. 93 (2003), pp. 5606-5612.
- (9) Ferrari, A. C. and Robertson, J., *Physical Review B*, Vol. 61 (2000), pp. 14095-14107.
- (10) Ogi, H., Nakamura, N., Tanei, H., Hirao, M., Ikeda, R., Takemoto, M., *Applied Physics Letters*, Vol. 86 (2005), p. 231904.
- (11) Tanei, H., Nakamura, N., Ogi, H., Ikeda, R., Hirao, M. and Takemoto, M., *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series A*, vol. 72, No. 724 (2006), pp. 1819-1824.
- (12) Ogi, H., Shimoike, G. and Hirao, M., *Journal of Applied Physics*, Vol. 91 (2002), pp. 4857-4862.
- (13) Nakamura, N., Ogi, H. and Hirao, M., *Acta Materialia*, Vol. 52 (2004), pp. 765-771.
- (14) Tanei, H., Nakamura, N., Ogi, H., Hirao, M. and Ikeda, R., *Physical Review Letters*, Vol. 100 (2008), p. 016804.
- (15) Hill, R., *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, Vol. 5 (1957), pp. 229-241.
- (16) Hohenberg, P. and Kohn, W., *Physical Review*, Vol. 136 (1964), pp. B864-B871.
- (17) Baroni S., et al., <http://www.pwscf.org/>.
- (18) Kohn, W. and Sham, L. J., *Physical Review*, Vol. 140 (1965), pp. A1133-A1138.
- (19) Straumanis, M. E. and Aka, E. Z., *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 73, No.12 (1951), pp. 5643-5646.
- (20) Iarlari, S., Galli, G., Gygi, F., Parrinello, M. and Tosatti, E., *Physical Review Letters*, Vol. 69 (1992), pp. 2947.
- (21) Fast, L., Wills, J. M., Johansson, B. and Eriksson, O., *Physical Review B*, Vol. 51 (1995), pp. 17431-17473.
- (22) Zener, C., *Elasticity and Anelasticity of Metals*, (1928), p. 16, University of Chicago Press.