

Molecular Dynamics of CVD Growth of Single-Walled Carbon Nanotube from a Metal Catalyst

平間 慎一郎 (東大院学) *伊豆 好史 (東大院学)
伝正 塩見 淳一郎 (東大院) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Shinichiro HIRAMA, Yoshifumi IZU, Junichiro SHIOMI, Shigeo MARUYAMA
Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656

The nucleation process of a single-walled carbon nanotube (SWNT) was studied using classical molecular dynamics simulations. It is shown that carbon atoms dissolved into the cluster only at early stage of the reaction, after which the catalytic cluster becomes rigid and the dissolved carbon atoms form polyhedron networks inside the cluster. The polyhedron carbon structure was found to play a key role in formation of the cap-structures. On further investigating the growth process of an SWNT, unstable carbon atoms were observed to migrate on the cluster surface to form more stable carbon networks at the root of the SWNT.

Key Words : Single-walled carbon nanotube, Molecular Dynamics, CVD, nucleation process

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotubes, SWNT)⁽¹⁾は工業的応用が幅広く期待されている新材料であり、触媒 CVD 法の開発により、安価で大量の合成が可能になろうとしている。SWNT の工学的応用のためには、直径やカイラリティ(巻き方)の制御が必要であるが、現段階ではこれらの制御が難しく、制御を実現させるためには SWNT の生成メカニズムの解明が必要である。

著者らは SWNT の生成メカニズムの解明に向けて、古典分子動力学シミュレーションにより、SWNT の生成初期過程を再現し、検討を行ってきた⁽²⁾。その結果、炭素原子が触媒金属クラスターを核として凝縮し、クラスター内で炭素原子が飽和した後に炭素原子が析出し、SWNT のキャップ構造を形成することを明らかにした。しかし、キャップ構造の生成条件の詳細については未だ解明されておらず、キャップ構造形成後の SWNT の定常成長過程についても詳細な観察は未だ報告されていない。

そこで、本研究では触媒金属クラスター中の金属原子、炭素原子の挙動の観察と SWNT の生成初期過程における金属・炭素クラスターの物性を定量的に評価することで、SWNT のキャップ構造を形成するための条件を検証する。更に、擬似的に SWNT の成長過程を再現し、各原子の挙動を観察することで、クラスターから SWNT が定常成長するメカニズムを考察する。

2. 計算手法

基本的な計算方法は既報⁽²⁾と同様である。炭素間共有結合ポテンシャルとして Brenner ポテンシャル⁽³⁾を、金属・金属、炭素・金属間ポテンシャルには著者らが開発した多体ポテンシャル⁽⁴⁾を用いた。今回は触媒金属として Ni を用いた。異なる分子の炭素間の van der Waals 力は Lennard-Jones ポテンシャル($\epsilon = 2.4 \text{ meV}$, $\sigma = 3.37 \text{ \AA}$)で表現した。運動方程式の数値積分には速度 Verlet 法を用い、時間刻みは 0.5 fs とした。温度制御については、擬似的に平衡条件を実現するため、系の並進、振動、回転エネルギーに対して、独立に Berendsen 法($\tau = 0.17 \text{ ps}$)を施した。

3. 結果

3.1 SWNT のキャップ構造形成のメカニズム

キャップ構造

を形成する条件を考察するため、触媒金属クラスター内部に存在する炭素原子の挙動を観察した。キャップ構造が形成された場合における、反応開始後 5 ns 及び 130 ns でのクラスターの内部構造の様子を Fig. 1 に示す。ここで、クラスターを構成する原子のうち、 130 ns の時点で触媒金属クラスター内部に存在していた炭素原子のみを可視化した。実線は炭素原子間の共有結合を示す。内部の炭素原子は 5 ns の時点で既にクラスター内部に取り込まれ、その後その位置はほとんど変化しないことがわかった。さらに、クラスター内部の炭素原子が多面体構造を形成することが観察された。従って、まず内部に炭素原子が取り込まれて安定な多面体構造を形成し、その後は供給された炭素原子はクラスター表面のみで反応するものと考えられる。

内部の炭素原子がほとんど位置を変化させないことから、このクラスターは固相に近い性質を示すものと考えられる。そこで、金属クラスターに炭素原子が取り込まれた際の相変化を定量的に考察するため、金属・炭素クラスターの Lindemann index⁽⁵⁾を計算した。Lindemann index は以下の式で表される。

$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle_T} - \langle r_{ij} \rangle_T^2}{\langle r_{ij} \rangle_T} \quad (1)$$

r_{ij} は原子 i と原子 j の間の距離を表し、 N はクラスター内の原子の数を表している。 δ の値が 0.1 未満で固体、それ以上で液体と考えられる⁽⁶⁾。Fig. 2 に計算開始から 2 ns 経過するまでの 100 ps 毎の金属・炭素クラスターの Lindemann index とクラスター内に含まれる炭素原子の数をプロットしたも

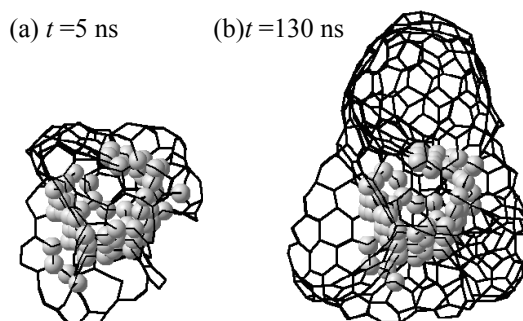


Fig. 1 Snapshots of carbon atoms dissolved in a cluster at (a) 5 ns and (b) 130 ns .

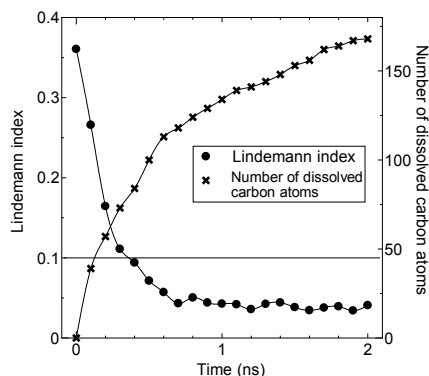


Fig. 2 Change of Lindemann index of nickel carbide cluster with increase in the number of carbon atoms.

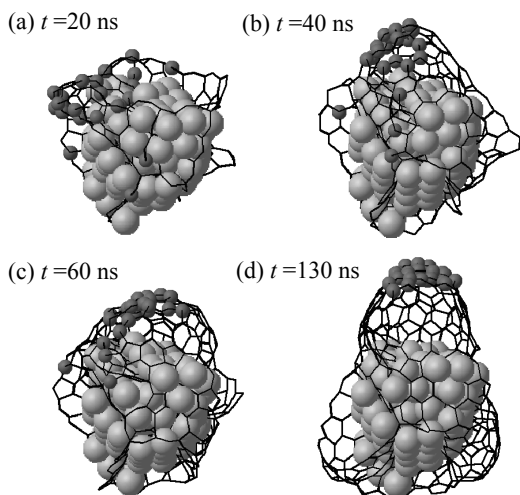


Fig. 3 Snapshots during cap formation of an SWNT.

のを示す。クラスター内に炭素原子が取り込まれると急速に Lindemann index が減少し、400 ps 後には 0.1 を下回った。この結果から、金属クラスターへの炭素原子の供給はクラスターを液相から固相へと相変化させる役割があるものと考えられる。

次に、キャップ構造を形成する炭素原子の挙動を明らかにするために、130 ns の時点でキャップの頂点に位置していた炭素原子の挙動を観察した(Fig.3)。この炭素原子はクラスターの特定部分からのみ選択的に析出しており、この析出場所は Fig.1 に示した内部の多面体構造の平面部の端の部分であることが確認された。以上のことから、液相から固相へと相変化することでクラスターの形状が固定されクラスター内部に多面体構造を作り、クラスターの平面部の端から選択的に炭素が析出してくるということがわかった。従って、キャップ構造の形成に必要な条件の一つは内部の炭素原子による多面体構造であると考えられる。

さらに、クラスターの初期構造の多面体構造の形成への影響を検討した。Fig.4 に初期状態における、クラスターの概形(a)及びクラスター内部の炭素原子の構造(b)を示す。Fig.5 の 50 ns 経過後のクラスター内部の炭素原子を観察すると、内部にいくつかの平面部が確認されるため、適当なクラスターを初期構造として与えることでキャップ構造の形成に有利な影響を与える可能性があるものと考えられる。

3.2 SWNT の擬似成長過程における炭素原子の挙動 SWNT の定常成長過程を再現するために、まず、炭素原子で飽和した Ni クラスターとあらかじめ用意した SWNT を反応させて、擬似的に SWNT が存在するクラスターを生成した[Fig.6(a)]. その後、その周囲に炭素原子を配置しシミュレーションを行

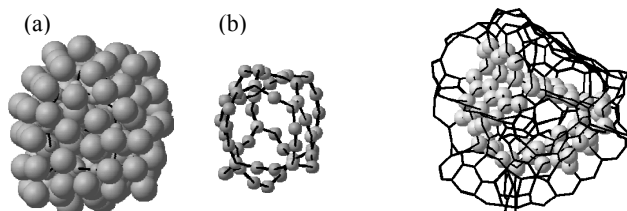


Fig. 4 An initial cluster, (a) shape of cluster, (b) inner structure of carbon.

Fig. 5 Inner structure of carbon atoms at 50 ns.

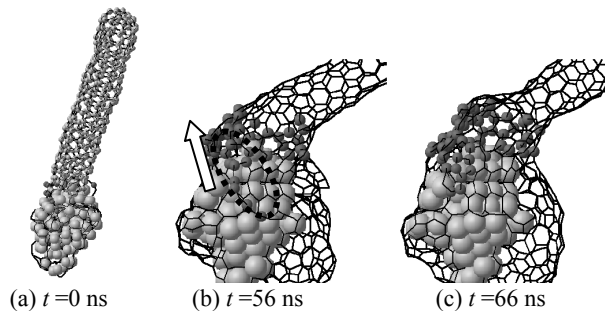


Fig. 6 Snapshots during growth process of an SWNT.

ったところ SWNT と触媒クラスターの接合部から、炭素原子が成長する様子が観察された。このシミュレーション結果より SWNT の根元部分を構成する炭素原子の挙動を調べることで SWNT が定常成長するための条件を考察した。

Fig.6(b)(c)に SWNT の根元部分を構成する炭素原子の時間変化の様子を示す。SWNT が成長する際に、金属触媒表面に供給された炭素原子は SWNT の根元から徐々に上昇していく様子が観察された。それに加えて Fig.6(b)の点線で示したような根元近辺の部分に存在する炭素原子のように比較的急速な上昇が観察される炭素原子も存在した。この急速な上昇が観察された炭素原子は触媒表面から離れており、ダングリングボンドをもつ不安定炭素原子であることが多かった。不安定な状態の炭素原子が SWNT の根元部分に移動することでエネルギー的に安定化したものと考えられる。不安定な炭素原子の SWNT の根元部分への移動は、シミュレーションを開始した直後の段階では観察できず、クラスターに十分な炭素原子が供給された後に観察された。このことから、SWNT がクラスターに存在する場合には、まず、金属触媒表面から炭素原子が供給されることで SWNT が成長し、炭素原子が十分供給された後は根元近辺の不安定炭素原子が SWNT の根元近辺に移動することで成長が起こるものと考えられる。

4. 結論

古典分子動力学シミュレーションにより、SWNT の生成初期過程と定常成長過程を再現した。SWNT の生成初期過程においては、金属クラスター内部に炭素原子が取り込まれ、炭素原子が内部で多面体構造を形成することでキャップ構造が形成されることを示した。SWNT の定常成長過程においては金属触媒表面からの炭素原子の供給と、不安定炭素原子が SWNT の根元部分への移動が起こることで SWNT が成長する現象が観察された。

参考文献

- (1) S. Iijima, T. Ichihashi, Nature, **363** (1993), 603.
- (2) Y. Shibuta et al., Chem. Phys. Lett., **393** (2003), 309.
- (3) D. W. Brenner, Phys. Rev. B, **42** (1990), 9458
- (4) Y. Yamaguchi et al., Euro. Phys. J. D, **9** (1999), 385.
- (5) F. A. Lindemann, Phys. Z., **11**(1910), 609.
- (6) S. K. Nayak et al., J. Phys.: Condens. Matter, **10** (1998), 10853.