

SiC の表面分解によるカーボンナノチューブ生成過程の 分子動力学解析

Molecular Dynamics Study on Synthesis Process of Carbon Nanotubes
from Surface Decomposition of SiC

機正 *山口 浩樹 (東大, 名大) 伝正 丸山 茂夫 (東大)

Hiroki Yamaguchi^{†‡}, Shigeo Maruyama[†]

[†]Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo, Tokyo 113-8656

[‡]Dept. of Micro-Nano Systems Eng., Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8603

The carbon nanotube is a state of the art topic for both industrial and academic point of view and is now found the way for applications. But still the controlling of the diameter and/or the chirality is a big problem. There is a carbon nanotube synthesis method that the SiC crystal is heated in the vacuum condition to make the surface decomposition and form the carbon nanotube. Using this method, a carbon nanotube film with highly aligned and without any catalytic metals can be obtained, and these characteristics are a large advantage for applications of carbon nanotubes. It is also reported that most synthesized carbon nanotubes using a 6H-SiC crystal are the zigzag type. Still the mechanism of this process has not been revealed. The synthesis process of carbon nanotubes from surface decomposition of SiC has investigated using the classical Molecular Dynamics method.

Key Words : Molecular Dynamics, Carbon Nanotube, SiC, Surface Decomposition

1. 背景

カーボンナノチューブ(CNT)の合成手法に関する研究は非常に盛んに行なわれており、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法、ACCVD法などが広く知られている。これらによって、大量合成による工業応用も現実味を帯びてきている。しかし、直径やカイラリティ(巻き方)に関して制御することは出来ていない。CNTはそのカイラリティによって金属的にも半導体的にも振舞うことが知られている。そのため、直径やカイラリティの制御がCNTの応用における重大な制約となることが危ぶまれている。

近年開発された合成手法の一つに、SiCを真空中で加熱することによってCNTを合成するSiC表面分解法^(1,2,3)がある。このSiC表面分解法を用いることにより、配向の揃った高密度のCNT膜を得ることが可能であり、また触媒金属を用いないため、不純物がCNT膜に含まれないということが報告されている。また、大部分のCNTは二層になっていることも示されている。さらに、SiC表面分解法において6H-SiCを基板として用いることにより、大部分がジグザグ型のCNTとすることが出来る⁽⁴⁾ことが示された。なお、“6H”SiCとは、図1に示すような結晶多形(ポリタイプ)を表わしている。SiCは化学的組成が同じでも、積層方向に対する自由度があり、いくつかの配置をとることが可能である。そのため、積層順序によって異なる構造をとり、それに従って大きく異なる物性をも示すことが知られている。6H-は6層周期の六方晶系であることを意味している。この手法で用いられている6H-SiCは高温安定であり、比較的容易にバルク結晶の作成が可能なポリタイプになっており、このこともCNT膜の大量合成に対して有利であると言える。

しかし、このSiC表面分解法によるCNT膜の生成機構に関しては、機構のモデルは存在するものの、他のCNT生成機構同様、十分に明らかになっているとは言い切れない。そこで、本研究では、CNT生成機構の解析⁽⁵⁾においても広く利用されている分子動力学法を用いた数値シミュレーションにより、SiC表面分解法によるCNT膜の生成機構を解析する。

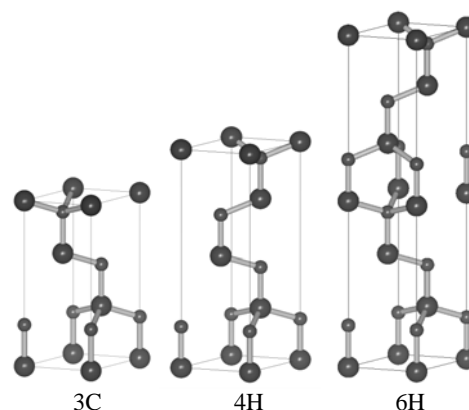


Fig.1 Polytypes of SiC.

2. 計算系及び手法

本研究においてはSiC表面分解法を以下のプロセスに基づくものと仮定して解析した。そのプロセスとは、6H-SiCの基板表面に対し気体分子が入射してSiCのSi原子と結合して離脱することにより、基板に残るC同士が結合し、CNTを生成する、というものである。

この系の数値解析を実現するため、数値計算手法としては古典分子動力学法を用いた。分子間ポテンシャルには、SiCに対して Tersoffポテンシャル⁽⁶⁾を採用した。計算領域のSiCのc軸に垂直なxy方向には周期境界条件を課すことにより、無限に続く薄膜を再現した。簡単のため、入射する気体分子は酸素(O₂)の物性を持った単原子Lennard-Jones(LJ)粒子とした。そして、表面に入射した際、一定距離内にSi原子が入ると、結合して離脱し、基板表面とは相互干渉しないものとしてそのSi原子と単原子LJ粒子の両方を計算系から取り除いた。そして続けて、新しい単原子LJ粒子が計算系の上部から入射してくるものとした。そのため、単原子LJ粒子の入射速

度及び方向は実験を模擬していると言えるが、入射頻度に関しては無関係になっていることに注意が必要である。また、表面分解によってSiが減少していくことになるが、その際に周期境界をまたいで影響を及ぼさないよう、広い計算領域を取った。SiC薄膜の最下層原子は理想的な配置で固定した。入射する単原子LJ粒子は基板温度と同じ温度に対するMaxwell分布に従う並進速度を持ち、方向はランダムに入射するものとした。時間進行には速度ベレル法を採用し、時間刻みは $\Delta t=0.01\text{fs}$ とした。

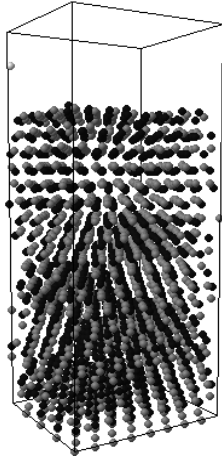


Fig.2 Schematic image of the simulated system;
Black ball: Si, Gray ball: C.

3. 数値解析結果

まず、最初に6H-SiCの薄膜を再現した。そして、その薄膜に対して、単原子LJ粒子を入射することにより、表面分解法の過程を再現した。

3.1 6H-SiC薄膜 まず、Tersoffポテンシャルの確認のため、3C-SiC結晶を三次元周期境界により再現し、格子定数が文献6と一致することを確認した。その際の格子定数の関数としての3C-SiC結晶のポテンシャルエネルギーは図3のようになった。実験値(3.081Å)⁽⁷⁾や第一原理計算値(3.084Å)⁽⁸⁾、3.033Å⁽⁹⁾、3.062Å⁽¹⁰⁾などとも比較的良好一致をしていることが分かる。

その後、6H-SiCの薄膜を準備するため、まず理想的な結晶構造位置にSiおよびC原子を配置した。そして、0Kから

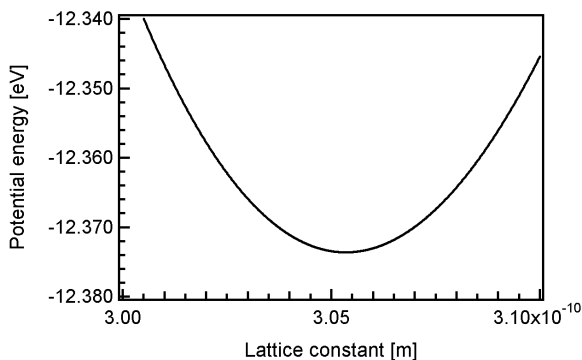


Fig.2 Relation between the lattice constant and the potential energy of 3C-SiC crystal.

100 000 ステップかけて目的の基板温度まで加熱し、その後その温度を維持するように制御した。温度制御は速度スケールリング法によって行なった。この結果、基板温度を1000K及び1773Kとしても薄膜は安定して結晶構造を維持していることを確認した。

3.2 SiC表面分解法 前項の手順に従って作成した6H-SiC薄膜に対し、SiC表面分解法の解析を行なった。なお、個々では基板温度を1000Kとしたものの結果を示す。最初の単原子LJ粒子を入射し始めてから25ps後のSiC結晶表面の様子を図3に示す。この段階では13Si原子が脱離している。それによりC原子同士の結合が現れ、結晶状態が崩れていることが見て取れる。しかし、SiC表面には未だに多くのSi原子が存在しており、更に長時間の解析を進めることにより、更に多くのSi原子を脱離させる必要がある。CCVDにおけるCNT生成機構の解析⁽⁵⁾においてもnsオーダーの解析が必要不可欠であることが明らかである。また、よりSi原子の脱離が進んだ段階において、6員環が構成されるか、などの検証が必要である。

さらに、M. Kusunokiら^(1,2,3,4)の提案しているメカニズムに従っているかどうかの検証を行なう必要がある。

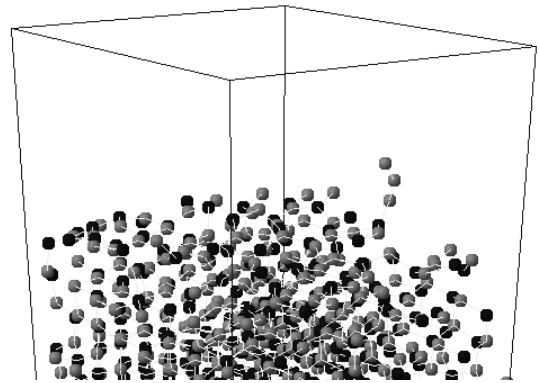


Fig.3 Schematic image of the 6H-SiC surface after the surface decomposition process for 25ps;
Black ball: Si, Gray ball: C.

4. まとめ

SiC分解法によるCNTの生成機構について、古典分子動力学法を用いて検討した。CNT生成を確認するためには更に長時間の解析が必要であり、また既に提案されているモデルに対する検証を行なう必要がある。

参考文献

- (1) M. Kusunoki, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 71(1997) 2620.
- (2) M. Kusunoki, et al., *Philos. Magn. Lett.*, 79(1999) 153.
- (3) M. Kusunoki, et al., *Appl. Phys. Lett.*, 77(2000) 531.
- (4) M. Kusunoki, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 366(2002) 458.
- (5) Y. Shibuta, et al., *Chem. Phys. Lett.*, 382(2003) 381.
- (6) J. Tersoff, *Phys. Rev. B*, 39(1989) 5566.
- (7) A. Bauer, et al., *Phys. Rev. B*, 57(1998) 2647.
- (8) C. Raffy, et al., *Mater. Sci. Forum*, 353-356(2001) 111.
- (9) P. Käckell, et al., *Phys. Rev. B*, 50(1994) 17037.
- (10) F. Bechstedt, et al., *Phys. Stat. Sol. B*, 202(1997) 35.