

# カーボンナノチューブへの金属蒸着の分子動力学

## A molecular dynamics study of metal deposition on carbon nanotubes

\*松尾 哲平 (東大院学) 伝正 塩見 淳一郎 (東大院)  
伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Tepei MATSUO, Junichiro SHIOMI and Shigeo MARUYAMA  
Dept. of Mech. Eng., Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Metal coating process on single-walled carbon nanotube (SWNTs) was investigated using classical molecular dynamics simulations. The simulations were performed for various metal types, and the metal-type dependent morphologies were observed, reflecting the differences in the metal-SWNT binding energies. Influence of deposition conditions such as initial cluster size and temperature highlight the roles of molecular dynamics on the resulting morphologies of the coated metal layer.

*Key Words* : Single-walled carbon nanotubes, metal coating, molecular dynamics

### 1. 研究の背景と目的

単層カーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotube, 以下 SWNT)は、機械的強度が強く、熱伝導性・電気伝導性が高いといった特徴を持つことから、軽量かつ高強度な材料や電子・熱デバイスへの応用が期待されている。SWNTの電子・熱デバイスへの応用に向けて重要となる要素技術として、SWNTへの金属蒸着技術が挙げられる。金属蒸着膜の構造やSWNTとの相互作用は、電気及び熱伝導において接触抵抗に大きく影響する。また、蒸着膜の構造や分布を制御することは、SWNTの新しい電子・熱デバイスの開発へ向けた機能発現にも繋がる。

上述の重要性により、これまでに様々な種類の金属を用いた蒸着実験が報告されており、金属の種類に依存した蒸着膜構造が実験によって確認されている<sup>(1,2)</sup>が、実験での観察では動力学的情報に限りがあるため、その構造形成メカニズムはまだ明らかになっていない。これらを補うために、最近 Inoue ら<sup>(3)</sup>によって、小型の炭素金属混合クラスタに対する第一原理計算の結果にフィッティングして作成したポテンシャルを用いた分子動力学計算が報告されており、Ti や Ni などの被膜率の高い金属に関しては実験との一致が観察されている。しかし、Au や Fe などの、実験において不連続な金属膜の形成が確認されている蒸着金属に関しては実験結果と一致しておらず、さらなる研究が必要とされる。

そこで本研究では、炭素と金属の相互作用を、グラフェンと金属の結合エネルギー<sup>(4)</sup>に対してフィッティングした Lennard-Jones ポテンシャルによって表現することにより、簡単ながら、界面での結合エネルギーの再現に重点をおいた分子動力学法によって SWNT への金属蒸着のシミュレーションを行う。また、炭素-金属ポテンシャルの簡略化により、大規模かつ多様な蒸着条件での計算が可能になることを利用して、蒸着量や温度の金属膜構造に対する影響を検証する。

### 2. 計算方法

**2.1 シミュレーション手法** 本研究では、古典分子動力学を用いた数値シミュレーションによって SWNT への金属の蒸着について解析する。25 x 5 x 8 nm の計算セル中央に配置した SWNT に対して、4 nm 離れた場所から金属を徐々に SWNT に吸着させた。SWNT は両端で固定されていると考えて重心を動かさないように固定した。境界条件としてすべての軸方向に周期境界条件を課しているため、無限に長い SWNT を想定していることになる。金属の種類は Au, Ti, Fe の 3 種類とし、金属が原子単位で SWNT に吸着する場合(Fig.1,

制御温度  $T_c$  は 300 K と 900 K) と、金属原子 27 個からなるクラスタの状態では蒸着する場合(Fig.2,  $T_c=900$  K) の 2 通りに関して計算を行った。原子単位での蒸着の場合は、一定の時間間隔で金属原子を 1 個ずつランダムな位置から SWNT に当てて行った。一方、クラスタ状態での蒸着では、同時に複数個のクラスタを SWNT の法線方向から蒸着する操作を 100 ps に 1 回の割合で繰り返した。蒸着した金属原子の合計はほぼ等しく、前者は 1500 個、後者は 1512 個である。また、3 本の SWNT が束になった状態についても同様に 2 通りの吸着条件(ともに  $T_c=900$  K) で計算した。温度は速度スケーリング法によって制御したが、実際の実験環境と同様に、熱浴との熱の授受は SWNT のみで行われるとし、金属の温度制御はせず、SWNT のみに温度制御を施した。

**2.2 原子間ポテンシャル** 本研究では炭素間の共有結合を表すポテンシャルとして Brenner ポテンシャル<sup>(5)</sup>を用い、炭素間の分子間力及び炭素と金属の間の相互作用に Lennard-Jones(LJ)ポテンシャルを、金属間の相互作用に Zhou らの EAM (Embedded atom method)ポテンシャル<sup>(6)</sup>を用いた。EAM ポテンシャルは、金属の格子定数や弾性定数、空孔形成エネルギー、体積弾性率、昇華エネルギー、融解熱などの基本的な物性値が実験とよく合うように作られたものである<sup>(7)</sup>。炭素-金属間の LJ ポテンシャルについては、グラフェンと金属原子 1 個の平衡状態における距離と結合エネルギー<sup>(4)</sup>でフィッティングを行った。ただし、Au については SWNT との結合エネルギー<sup>(8)</sup>によりフィッティングを行った。これにより得られたパラメータを Table 1 に示す。

Table 1 LJ potential parameters

	$\epsilon$ [eV]	$\sigma$ [Å]
C - Au	0.107	2.12
C - Ti	0.421	2.01
C - Fe	0.271	1.88

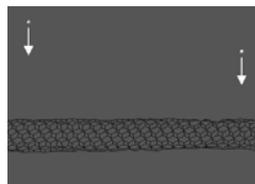


Fig.1 Deposition of isolated metal atoms on an SWNT

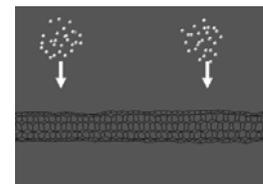


Fig.2 Deposition of metal clusters on an SWNT

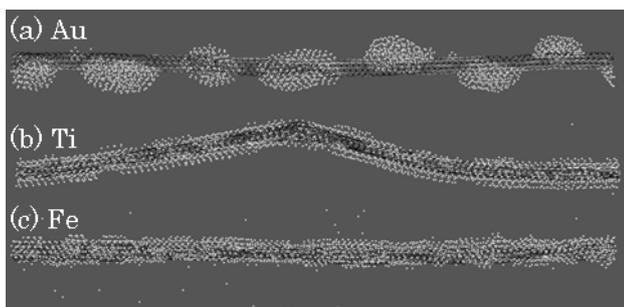


Fig.3 Metal atom coating on an SWNT ( $T_c=300\text{K}$ ); (a) Au, (b) Ti, and (c) Fe.

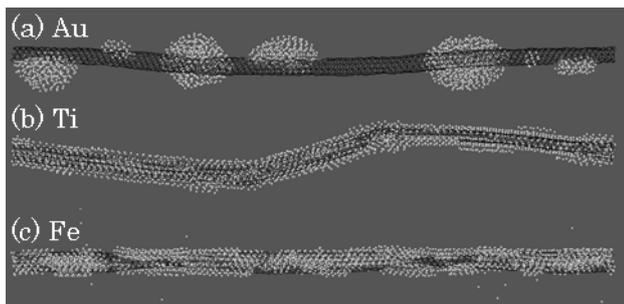


Fig.4 Metal atom coating on an SWNT ( $T_c=900\text{K}$ ); (a) Au, (b) Ti, and (c) Fe.

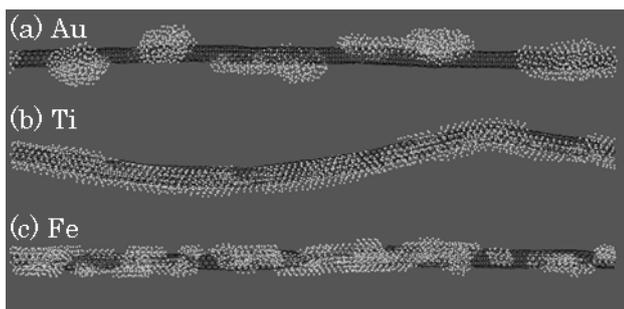


Fig.5 Metal cluster coating on an SWNT; (a) Au, (b) Ti, and (c) Fe.

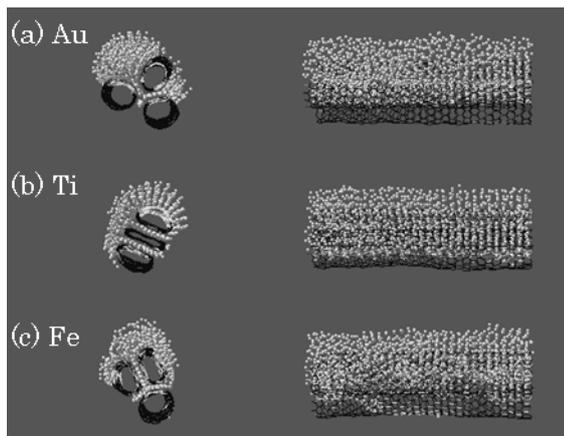


Fig.6 Metal atom coating on a SWNT bundle; (a) Au, (b) Ti, and (c) Fe.

### 3. 結果と考察

温度 300K で 1 本の SWNT に金属を原子単位で蒸着した結果を Fig.3 に示す。これより Au の場合は金属クラスターが点在し球形に近いが、Fe, Ti では連続的に SWNT 全体を覆うような構造が形成されることがわかる。これは、金属と SWNT との結合エネルギーが Au に比べて Ti, Fe の方が大きく、Ti, Fe では金属原子の表面拡散が比較的起こりにくいことが原

因であると考えられる。

一方、温度 900 K で 1 本の SWNT に蒸着した結果を Fig.4, 5 に示す。Fig.4 は原子単位での蒸着、Fig.5 はクラスター状態での蒸着の結果である。Fig.4 は 300 K の場合(Fig.3)と比べて大差はないが、Au クラスターが 300 K の場合よりも平均的に大きいことが分かる。これは、高温なほど金属原子が SWNT 表面を拡散しやすく、したがって金属原子が集合しやすくなるためであると考えられる。また、Ti と Fe で結果があまり変わらなかった理由は、Ti と Fe では SWNT との結合エネルギーが大きいために金属原子が SWNT 表面を拡散するのに必要な活性化エネルギーが大きく、900 K でも 300 K と同様に表面拡散が起こりにくかったためであると考えられる。次に、Fig.4(a)と Fig.5(a)を比べると、Au をクラスター状態で蒸着した場合(Fig.5(a))は原子単位で蒸着した場合(Fig.4(a))に比べてクラスターの形状が不規則で、おたまじやくしのような形状のクラスターが形成されていることが分かる。これは、金属が単独で SWNT 上に存在しているときに比べて、金属がクラスターで存在しているときの方が表面拡散が弱く、SWNT 上で 2 つの金属クラスターが接しても、それらは融合しないでそのまま数珠繋ぎになりやすいためであると考えられる。

Fig.6 は 3 本の SWNT の束に原子単位で金属を蒸着した結果である。Fig.4(a)と Fig.6(a)の違いは SWNT が束になっているか否かであるが、SWNT が束になることで Au クラスターは SWNT の軸方向に連続的になり、クラスターに異方性が生じることが分かる。これは、SWNT が束になったときに、2 本の SWNT の隙間で金属原子のポテンシャルがおおよそ 2 倍小さくなるために、金属原子が SWNT の隙間に集まりやすいためであると考えられる。また、2 本の SWNT の隙間では結合エネルギーもおおよそ 2 倍になるので、金属原子は SWNT の隙間で極端に拡散しにくくなることも原因の一つであると考えられる。Fig.6(b)では Ti によって SWNT の 1 本が押し潰され、Fig.6(a)と異なり Ti クラスターは SWNT の円周方向にも連続的な構造を有していることがわかる。本研究では、3 本の SWNT の束にクラスター状態で金属を蒸着する計算も行ったが、得られた結果は Fig.6 とほとんど変わらなかった。

以上の計算結果より、Au, Ti については実験とほぼ一致する結果が得られた。一方、Fe に関しては実験で観察された構造より連続的な構造が得られた。Fe の計算結果が実験と一致しない原因を解明することが今後の課題である。

### 4. 結論

古典分子動力学を用いて SWNT への金属蒸着のシミュレーションを行うことにより、以下のことを確認した。

- 炭素と金属の結合エネルギーが大きいほど SWNT 上に形成される金属クラスターは連続的な構造をとる。
- 金属がクラスター状態で SWNT に吸着する場合、原子単位で吸着する場合に比べて形成される金属クラスターは不規則な形状になりやすい。
- SWNT が束になると SWNT 軸に沿って連続的な金属クラスター構造が形成されやすくなる。
- 蒸着において温度依存性は高くないが、Au などのように金属クラスターが点在するものでは高温なほど金属原子が拡散して集合しやすい。

### 参考文献

- (1) Y. Zhang et al., Chem. Phys. Lett., **331** (2000) 35.
- (2) H. M. Duong et al., to be submitted.
- (3) S. Inoue et al., Chem. Phys. Lett., **464** (2008) 160.
- (4) D. M. Duffy et al., Phys. Rev. B, **58**(1998)11.
- (5) X. W. Zhou et al., Phys. Rev. B, **69** (2004) 144113.
- (6) D. W. Brenner, Phys. Rev. B, **42** (1990) 9458.
- (7) X. W. Zhou et al., Acta mater., **49** (2001) 4005.
- (8) E. Durgun et al., Phys. Rev. B, **67**(2003)201401.