

電子線照射下のナノカーボン材料の ダイナミクス解析

Analysis on Dynamics of Carbon Nanomaterials under Electron Beam Irradiation

安田 雅 昭
Masaaki Yasuda

^a大阪府立大学大学院工学研究科

要 旨 入射電子の弾性衝突過程を組み込んだ分子動力学法によりナノカーボン材料を対象とした電子線照射効果を解析した。入射電子の散乱角度は遮蔽 Rutherford の衝突断面積を用いて確率的に決定し、電子から炭素原子へのエネルギー移行量と炭素原子の散乱角度は二体衝突理論により求めた。単層カーボンナノチューブ、2層カーボンナノチューブ、グラファイト、C₆₀ ビーボッドに対して電子線照射による構造変化の解析を行った。

キーワード：電子線照射効果，ナノカーボン，分子動力学法，弾性衝突，衝突断面積

1. はじめに

近年、ナノチューブやナノワイヤーなど多くのナノ材料の構造解析や物性評価が電子顕微鏡観察下で行われている。ナノ材料の電子顕微鏡観察においては高エネルギー電子線照射による照射損傷が深刻となる場合が多く、最適な観察条件の選択が重要である。また、電子顕微鏡観察下で測定される材料の機械的あるいは電気的特性などには、電子線照射の効果が含まれていることもあり、本来の材料物性と電子線照射効果の判別が必要である。

電子線照射効果は照射損傷のように回避すべき問題である一方、それによる構造変化を制御することでテーラーメイドのナノ構造を形成する手段となることが期待される。カーボン材料を例に挙げると、カーボンオニオンへの電子線照射によるダイヤモンド結晶の核形成¹⁾やカーボンナノチューブの電子線照射による切断、接合、曲げ加工²⁾などが報告されている。

本稿では高エネルギー入射電子の弾性衝突過程を組み込んだ分子動力学法³⁾によりナノカーボン材料を対象とした電子線照射効果を解析した例を紹介する。

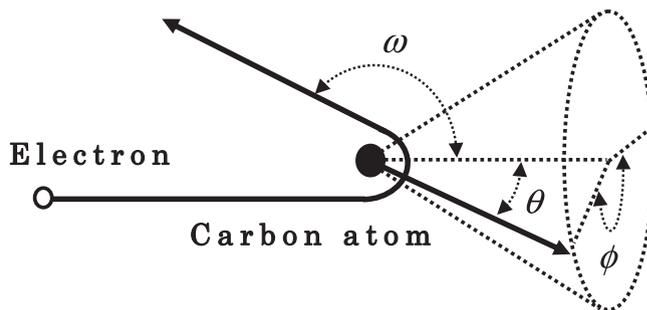


図1 入射電子と炭素原子の弾性衝突モデル

2. シミュレーションモデル

入射電子とナノカーボン材料を構成する炭素原子との弾性衝突過程のモデルを図1に示す。入射電子の散乱角度 ω は次の遮蔽 Rutherford の衝突断面積を用いて確率的に決定した。

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{e^4 Z(Z+1)}{m_e^2 v^4 (1 - \cos\omega + 2\beta)^2} \quad (1)$$

ここで m_e は電子の質量、 v は入射電子の速度、 e は電子の電荷、 Z は炭素の原子番号、 β は遮蔽パラメータである。電子の散乱角度が決まると電子から炭素原子へのエネルギー移行量 E_t と炭素原子の散乱角度 θ は二体衝突理論より次のように求められる。

$$E_t = \left[1 - \left(\frac{m_e \cos\omega + \sqrt{m_e^2 - m_e^2 \sin^2\omega}}{m_e + m_c} \right)^2 \right] E_0 \quad (2)$$

$$\cos\theta = \sqrt{\frac{(m_e + m_c)^2}{4m_e m_c} \cdot \frac{E_t}{E_0}} \quad (3)$$

ここで E_0 は入射電子のエネルギー、 m_c は炭素原子の質量である。入射軸周りの炭素原子の散乱角度 ϕ は一様としている。衝突を受ける原子はランダムに選択した。

電子線照射下での炭素原子の挙動は古典分子動力学法により計算した。近距離力は Tersoff-Brenner ポテンシャルを^{4~6)}、遠距離力は Lennard-Jones ポテンシャルを用いて計算し、両ポテンシャル間は連続となるよう3次スプライン関数により接続した⁷⁾。

平均的な解析時間は、3 GHz の CPU を搭載した Linux 計算機を用いた場合、1000 個の炭素原子からなる系の1ナノ秒間の構造変化の解析で約12時間であった。

3. 電子線照射効果の解析例

単層カーボンナノチューブに対して電子線照射損傷の入射エネルギー依存性を解析した結果を図2に示す。50ナノ秒間の電子ビーム照射をカイラル指数(10, 10)の単層カーボンナノチューブに対して行ない、逸脱した炭素原子の全構成原子に対する比率をカウントし、単位照射電子当りに換算したものが縦軸に示されている。横軸は電子ビームエネルギーであり、図中の記号は電子の衝突レートを20(▲)、30(■)、40(●)電子/ピコ秒として計算した結果を表している。衝

^a 〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-1
TEL: 072-254-9270; FAX: 072-254-9908
E-mail: yasuda@pe.osakafu-u.ac.jp
2008年5月15日受付

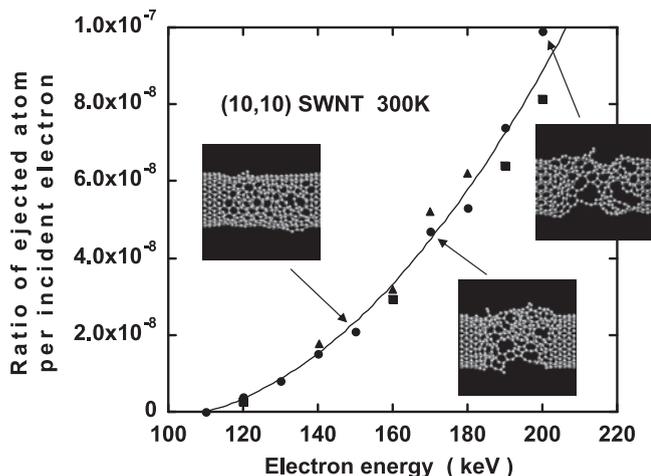


図2 単層カーボンナノチューブに対する電子線照射損傷の入射エネルギー依存性

突レートによらず同じ曲線に乗る結果となった。これは、単位照射電子に換算したときの損傷が衝突レートに依存していないことを示しており、通常の電子顕微鏡観察に比べ非常に高い衝突レートで計算しているにもかかわらず、これらのレートでは十分緩和した系で解析が行なわれていることを示している。すなわち、大きな損傷を与える衝突の起こる確率が非常に小さいため、衝突効果が次の大きな衝突の起こる前に取斂し、個々の衝突が独立的に扱われている。本計算では110 keV以上で照射損傷が見られ、エネルギーの増加とともに逸脱原子数は2次関数的に増加している。高いエネルギーでは早い時間で構造が弱くなり、損傷の進行が加速したためと考えられる。

2層カーボンナノチューブについて照射損傷を解析した結果を図3に示す。各層のカイラル指数は(5,5)と(10,10)であり、150 keVの電子エネルギーで照射した前後の軸方向から見た形状を示したものである。衝突レートは200電子/ピコ秒で2ナノ秒間照射している。照射後には層間に架橋結合が見られる。この架橋結合は各層から叩き出された炭素原子が元の層と結合を保ったまま近接する別の層に格子間原子として入り込むことにより形成されている。この架橋結合は55 keV以上の入射エネルギーにおいて見られた。こ

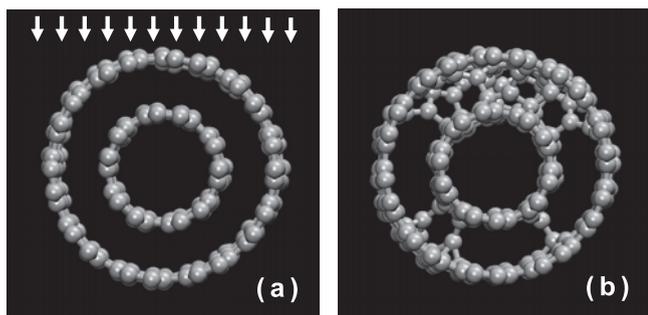


図3 150 keV 電子線照射による2層カーボンナノチューブの構造変化 (a) 照射前, (b) 照射後

の型と考えられる欠陥が電子顕微鏡観察においても報告されている⁸⁾。

多層カーボンナノチューブやグラファイトのように層数が多くなると、電子により叩き出された反跳原子による二次的な欠陥も見られるようになる。図4はグラファイトについて連鎖的な架橋結合が形成される過程の一例を示したものである。200 keVで入射した電子との衝突により最上層の炭素原子が叩き出され (a)、二層目に入り込む。その際に二層目にあった原子を叩き出し (b)、自身は後方に跳ね返る。二層目から叩き出された原子により二層目と三層目の間に架橋結合が形成され (c)、一方、二層目から跳ね返った原子により一層目と二層目の間に架橋結合が形成される (d)。このように二層目と三層目の間には電子が直接衝突していないにも関わらず架橋結合が形成されている。

入射エネルギーによる二次的な欠陥の及ぶ範囲の違いを調べるために5層からなるグラファイトの最上層にのみ電子照射を仮想的に行った。結果を図5に示す。衝突レートは100電子/ピコ秒で1.5ナノ秒間照射している。100 keVでの照射の場合、架橋結合は最上層と2層目の間にのみ形成されるが、800 keVになると反跳原子による二次欠陥によりすべての層間に架橋結合が見られる。このように入射エネルギーが高くなると、反跳原子による架橋結合が連鎖的に形成されたり、反跳原子が下にある層の格子間を通過し、数層下に架橋結合を生じたりする。

フラーレンを内包したナノチューブについては加熱により隣り合うフラーレンが融合し、ナノカプセルやチューブ状に構造変化することが報告されている⁹⁾。C₆₀を内包したカイラル指数(10,10)の単層カーボンナノチューブ(C₆₀ ピーポッ

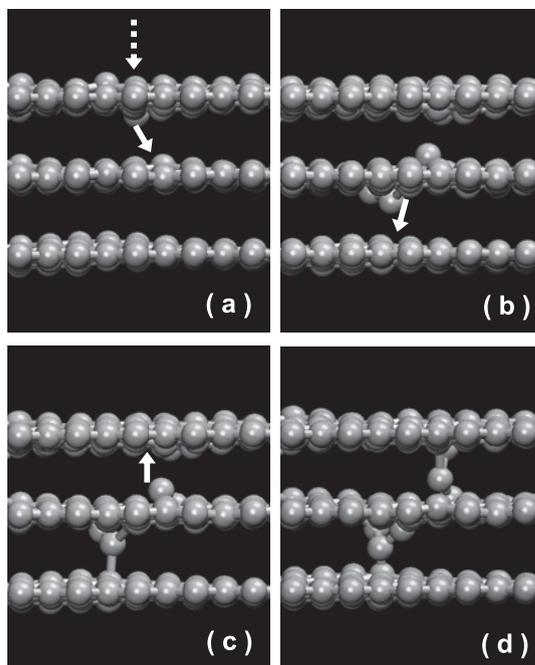


図4 電子線照射下のグラファイトにおける架橋結合型欠陥の生成過程の一例

ド) を 1000 K の試料温度にし、100 keV で電子線照射した場合の構造変化の解析結果を図 6 に示す。衝突レートは 200 電子／ピコ秒で 7.5 ナノ秒間照射している。内部の C₆₀ の構造変化が見えるようにナノチューブの手前側を取り除いて表示している。照射後は隣り合う C₆₀ の間に結合が生じている。しかしながら、ナノチューブに照射損傷が見られ、また、ナノチューブと C₆₀ の間にも結合が形成されており、独立したナノカプセルをナノチューブ中に形成するには至っていない。電子の衝突レートが高いために、加熱によるナノカプセル化やナノチューブ化が進行する前に、照射損傷が顕著に現れたものと思われる。

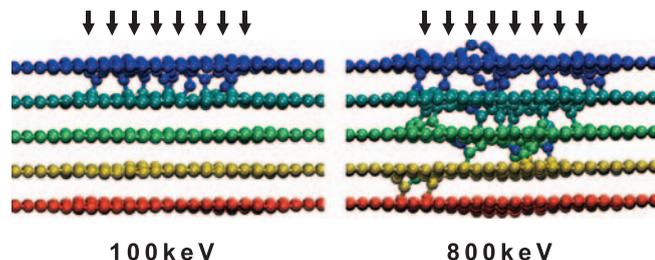


図 5 グラファイトにおける電子線照射損傷。最上層のみに仮想的に電子線照射を行い、反跳原子による二次的な欠陥の及ぶ範囲を表示。

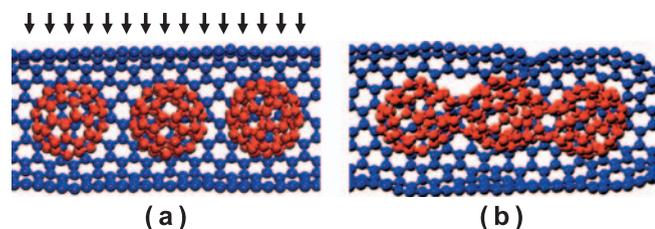


図 6 C₆₀ を内包した単層カーボンナノチューブの 100 keV 電子線照射による構造変化 (a) 照射前, (b) 照射後

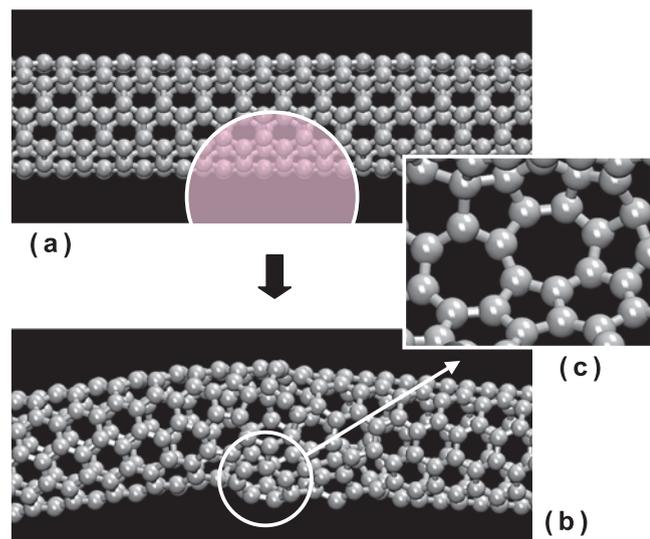


図 7 収束した 200 keV 電子線照射による単層カーボンナノチューブの屈曲変形

最後に、集束した電子ビーム照射による構造変化の解析例を示す。図 7 はカイラル指数 (5, 5) の単層カーボンナノチューブに 200 keV の電子を照射したときの構造変化を解析した結果の一例である。試料温度は 1000 K とし、図 (a) の円で示した領域のみの部分的な電子線照射を仮定している (ビーム径 1 nm の照射に相当)。衝突レートは 20 電子／ピコ秒で 7 ナノ秒間照射している。図 (b) は照射後の構造である。炭素原子が電子照射により叩き出された後、ダングリングボンドの再結合を通して表面再構成が起こり、照射部は図 (c) に示したように 5 員環と 7 員環を多く含む構造となった。結果としてナノチューブは図 (b) に見られるように照射部において歪みを持ち、小角度ではあるが屈曲変形が起っている。この電子線照射による屈曲変形を利用してナノチューブを成形する実験も報告されている¹⁰⁾。

4. おわりに

粒子線照射によるナノ材料の構造制御はナノ科学の重要なテーマである。分子シミュレーションは粒子線照射下の材料について原子レベルのダイナミクスを解析できる有効なツールであり、本稿で紹介した解析結果においても実験的には知ることが難しいいくつかの知見が得られた。一方で電子照射効果を扱う精度の高い計算モデルを構築することは難しい課題であり、本稿のモデルも電子励起 (非弾性衝突) 過程や相対論効果などを考慮していない簡単なもので、多くの改良を必要とするものである。シミュレーションを利用した現象の予測と解明だけでなく、計算モデルの高精度化も今後の重要な課題である。

謝 辞

本研究は科学研究費補助金の助成を受けて行われた。本研究を遂行するにあたり、多大なご協力とご助言を頂きました大阪府立大学の平井義彦教授、秋田成司教授、川田博昭准教授、木元慶久研究員、および大阪大学の中山喜萬教授に感謝致します。

文 献

- 1) Banhart, F. and Ajayan, P.M.: *Nature*, 382, 433–435 (1996)
- 2) Krasheninnikov, A.V. and Banhart, F.: *Nature Mater.*, 6, 723–733 (2007)
- 3) Yasuda, M., Kimoto, Y., Tada, K., Mori, H., Akita, S., Nakayama, Y. and Hirai, Y.: *Phys. Rev.*, B 75, 205406 (2007)
- 4) Tersoff, J.: *Phys. Rev.*, B 37, 6991–7000 (1988)
- 5) Tersoff, J.: *Phys. Rev.*, B 39, 5566–5568 (1989)
- 6) Brenner, D.W.: *Phys. Rev.*, B 42, 9458–9471 (1990)
- 7) Brenner, D.W., Robertson, D.H., Elert, M.L. and White, C.T.: *Phys. Rev. Lett.*, 70, 2174–2177 (1993)
- 8) Urita, K., Suenaga, K., Sugai, T., Shinohara, H. and Iijima, S.: *Phys. Rev. Lett.*, 94, 155502 (2005)
- 9) Bandow, S., Takizawa, M., Hirahara, K., Yudasaka, M. and Iijima, S.: *Chem. Phys. Lett.*, 337, 48–54 (2001)
- 10) Zobelli, A., Gloter, A., Ewels, C.P. and Colliex, C.: *Phys. Rev.*, B 77, 045410 (2008)