

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 29 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2010～2012

課題番号：22360145

研究課題名（和文） ナノカーボン材料を対象とした電子ビーム構造制御の理論解析

研究課題名（英文） Theoretical Study on Structure Control of Carbon Nanomaterials with Electron Beam

研究代表者

安田 雅昭（YASUDA MASAOKI）

大阪府立大学・工学研究科・准教授

研究者番号：30264807

研究成果の概要（和文）：電子ビームを用いたナノカーボン材料の構造制御技術の確立を目指して、電子ビーム照射によるナノカーボン材料の構造変化を分子動力学シミュレーションにより解析した。電子の衝突現象はモンテカルロ法により導入した。その解析より、ナノカーボン材料の構造変化について電子ビーム照射エネルギー、試料温度、印可応力などの依存性を明らかにした。また、電子ビーム照射を受けたナノカーボン材料の機械的特性の変化についても明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Structural modifications by electron irradiation of carbon nanomaterials are studied with molecular dynamics simulation. Electron energy, sample temperature and applied stress dependences of structural changes are clarified. Mechanical properties of carbon nanomaterials after electron irradiation are also studied.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2011年度	4,100,000	1,230,000	5,330,000
2012年度	2,600,000	780,000	3,380,000
年度			
年度			
総計	14,500,000	4,350,000	18,850,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：微細プロセス技術、ナノカーボン、電子ビーム、照射効果、構造制御、電子顕微鏡、分子動力学法

## 1. 研究開始当初の背景

(1) カーボンナノチューブやグラフェンなどのナノカーボン材料を対象とした研究の多くは高分解能電子顕微鏡観察下で評価・分析が行われており、そこで得られた特性には、多かれ少なかれ電子ビーム照射の影響が含まれているが、ナノカーボン材料の電子ビーム照射効果についてはそのメカニズムやダ

イナミクスが十分に解明されていなかった。

(2) ナノカーボン材料への電子ビーム照射効果はそれを上手く制御することで、所望の材料構造を得る構造制御技術として期待されているが、研究が緒についたばかりであり、技術として確立されていなかった。

## 2. 研究の目的

(1) 電子ビーム照射によるナノカーボン材料の構造変化を理論解析し、制御性良く電子ビーム加工するための基礎的データを蓄積する。

(2) 電子ビーム照射によるカーボンナノチューブの機械的特性の変化を理論解析する。

(3) 電子ビーム照射下のカーボンナノマシンの動的特性の変化を理論解析する。

(4) ナノカーボン材料の電子ビーム励起過程を再現する分子動力学モデルを構築し、低エネルギー照射での構造変化を解析する。

## 3. 研究の方法

(1) 電子ビーム照射効果を導入した分子動力学シミュレーションによりナノカーボン材料の電子ビーム照射による構造変化を理論解析した。分子動力学法の原子間ポテンシャルは、近距離力には Tersoff-Brenner ポテンシャルを、遠距離力には Lenard-Jones ポテンシャルを用い、両者の間は3次スプライン補間により滑らかに接続した。

(2) 電子ビーム照射効果は衝突断面積を用いたモンテカルロ法により導入した。ナノカーボン材料中の電子衝突を受ける炭素原子は照射領域において一様を選択した。衝突の種類は衝突断面積に基づき確率的に決定した。

(3) 電子の弾性衝突は微分衝突断面積を用いて電子の散乱角度を確率的に決定し、二体衝突理論により衝突を受けた炭素原子へのエネルギー移行量と炭素原子の散乱角度を計算することにより導入した。

(4) 電子の非弾性衝突は価電子電離と内殻励起を導入した。価電子電離が起こった場合は、原子核の電子遮蔽効果が弱まり、原子間にクーロン斥力が働くため、被衝突原子と近接原子1つの原子間ポテンシャルにクーロン斥力項を付加することで励起状態をモデル化した。内殻電子励起が起こった場合は、それに伴うオージェ過程を考慮し、被衝突原子と近接原子2つの原子間ポテンシャルにクーロン斥力項を付加することで励起状態をモデル化した。

(5) 基板上に担持されたナノカーボン材料への電子ビーム照射の解析では、基板からの後方散乱電子の衝突も導入した。基板からの後方散乱電子については電子散乱のモンテカルロ法を用いてエネルギー分布と角度分布を求め、基板方向からこの分布に従ってナ

ノカーボン材料への衝突効果を与えた。

## 4. 研究成果

(1) 電子ビーム照射による単層カーボンナノチューブの切断過程の解析：

収束した電子ビーム照射を受けた単層カーボンナノチューブの照射領域の構造変化を解析し、図1に示すように電子の弾性衝突による炭素原子の叩き出しの結果として照射領域の原子数が減少し、最終的に二つのナノチューブに分断される過程の原子ダイナミクスを再現した。分断されたナノチューブの切断面は、キャップ状に閉じた構造を持つことを示した。

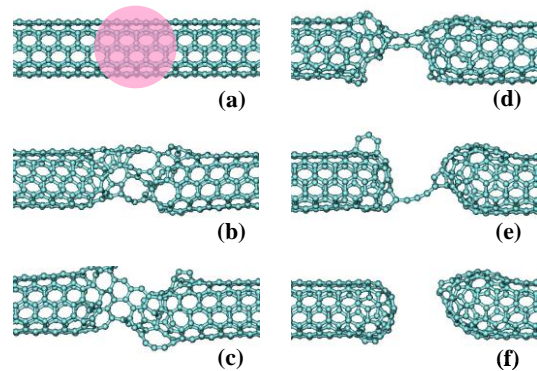


図1 収束電子ビーム照射による単層カーボンナノチューブの切断過程の解析結果。電子ビームの照射エネルギーは200keV。

(2) 電子ビーム照射による単層カーボンナノチューブの曲げ変形の解析：

収束した電子ビーム照射を部分的に受けた単層カーボンナノチューブの構造変化を解析したところ、照射領域の原子数の減少に伴う収縮の結果、ナノチューブに曲げ変形が生じることが示された。この曲げ変形は図2に示すように、電子ビームの照射領域が広いほど、またナノチューブのチューブ径が小さいほど大きな曲げ角となることが分かった。

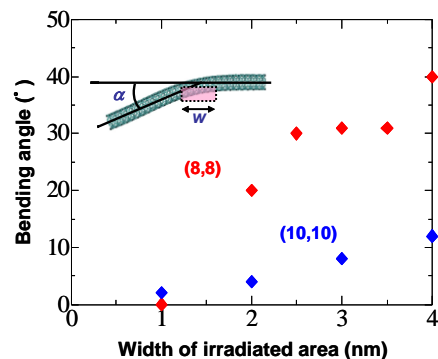


図2 収束電子ビーム照射による単層カーボンナノチューブの曲げ角の照射領域幅依存性の解析結果。電子ビームの照射エネルギーは200keV。

(3) 電子ビーム照射による二層カーボンナノチューブの構造変化の解析：

電子ビーム照射により二層カーボンナノチューブに生じる構造変化（照射損傷）を分類し、照射エネルギー依存性を解析した。図3に示すように、照射エネルギー300keVまではナノチューブ層間の架橋結合形成が最も多く、照射エネルギーの増加とともに増加するが、200keV付近でこの架橋結合数は飽和し、300keV以上では炭素原子の叩き出し欠陥が最も多くなった。ナノチューブの各層に見られる原子の叩き出しを伴わない欠陥も照射エネルギーの増加とともに増加するが、欠陥の割合としては最も小さいことが分かった。

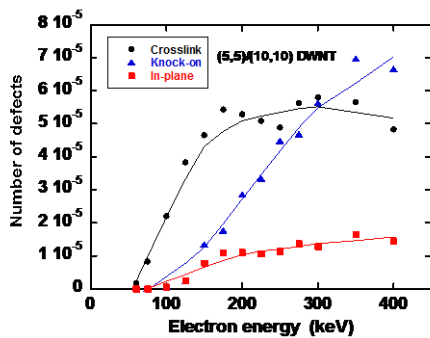


図3 電子ビーム照射により二層カーボンナノチューブに形成される各種欠陥の電子照射エネルギー依存性の解析結果。

(4) 電子ビーム照射によるグラフェンの構造変化の解析：

電子ビーム照射により単層グラフェンに生じる構造変化の電子ビーム照射条件依存性を解析した。図4は照射角度依存性の解析結果である。炭素原子の叩き出し欠陥は照射角度が高くなるほど多くなり、グラフェン面内に見られる叩き出しを伴わない他の欠陥は浅い角度ほど多くなることが分かった。

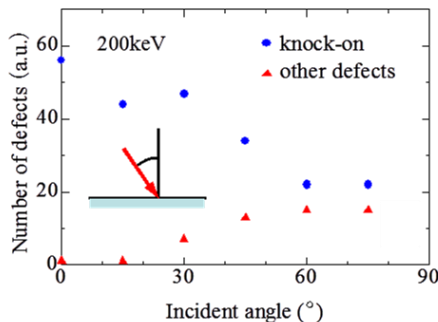


図4 電子ビーム照射により単層グラフェンに形成される構造変化の電子ビーム照射角度依存性の解析結果。

(5) 基板上に担持されたナノカーボン材料の電子ビーム照射による構造変化の解析：

基板上に担持されたナノカーボン材料への電子ビーム照射では、孤立したナノカーボン

材料の場合に比べて、基板からの後方散乱電子がナノカーボン材料へ衝突することにより、より多くの構造変化を引き起こすことが分かった。また、電子ビーム照射による直接の構造変化に比べ、後方散乱電子によるものは比較的等方的に形成されることが分かった。一例として、図5は白金基板上に担持した三層グラフェンへの電子ビーム照射による構造変化の解析結果であるが、上方からの電子ビーム照射による欠陥は上層から下層にのみ架橋結合を形成するが、基板からの後方散乱電子の衝突による架橋結合は両方向に形成されることが分かった。

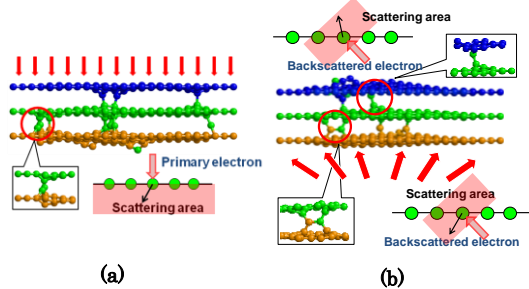


図5 白金基板上に担持した三層グラフェンの電子ビーム照射による構造変化の解析結果。(a)は直接照射、(b)は後方散乱電子の衝突による構造変化。電子ビームの照射エネルギーは200keV。

(6) 応力を印可したナノカーボン材料の電子ビーム照射による構造変化の解析：

応力の印可は電子ビーム照射によるナノカーボン材料の構造変化に影響を与えることが明らかとなった。例えば、引張りや圧縮により応力を印可した単層カーボンナノチューブでは、その応力印加の種類や大きさにより形成される各種の構造変化の比率が異なることが分かった。一例として、図6は曲げ変形された単層カーボンナノチューブにおけるチューブ軸方向の引張り応力の分布と、その状態のナノチューブに電子ビーム照射した場合にナノチューブの各領域に形成される各種構造変化の比率を解析した結果である。圧縮応力の強く掛かった領域Bでは、他の領域に比べ5員環と7員環が対になった欠陥が多くみられることが分かる。

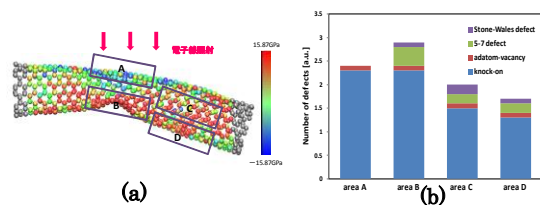


図6 曲げ変形された単層カーボンナノチューブにおける(a)応力分布と(b)電子ビーム照射により各領域に形成される各種構造変化の比率の解析結果。電子ビームの照射エネルギーは200keV。

(7) 電子ビーム照射によるカーボンナノチューブの機械的特性変化の解析：

電子ビーム照射を受けたカーボンナノチューブは照射の進行に伴い構造欠陥が形成されるため、引張り、捩り、曲げなどの変形に対する機械的強度が低下することが明らかとなった。また、この機械的強度の低下は電子ビーム照射中のナノチューブの温度が高くなるほど小さいことが分かった。これはチューブ温度が高いほど、電子衝突による原子の叩き出しが起こった後に形成されるダングリングボンドの再結合が促進され、アモルファス様のナノチューブへと構造相転移し、チューブ状の構造が維持されるためであることが分かった。また、この機械特性の変化はナノチューブの長さにも依存することが分かった。一例として、図7は電子ビーム照射による単層カーボンナノチューブの引張り強度の変化を解析した結果である。電子ビームの照射時間が長くなるほど強度は低下するが、照射中のチューブ温度が高いほどその強度低下が抑制されていることが分かる。

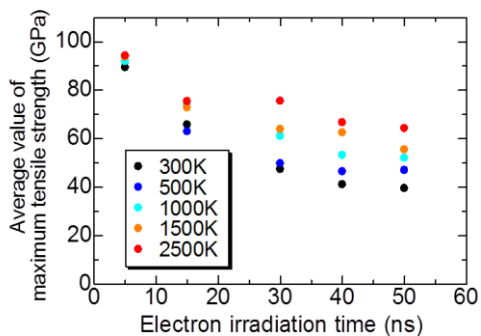


図7 電子ビーム照射を受けた単層カーボンナノチューブの引張り強度の照射時間依存性の解析結果。

(8) 電子ビーム照射下のカーボンナノマシンの動的特性変化の解析：

カーボンナノチューブにより構成されるナノ振動子やナノベアリングの電子ビーム照射下での動的特性を解析した。1keV程度の低エネルギー電子照射においてもナノマシンの動的特性に影響を与えることが分かった。このことより、電子顕微鏡観察下でのナノマシンの動的特性解析に電子ビーム照射の影響が含まれる可能性が示唆される。一例として、図8は二層カーボンナノチューブにより構成されるナノベアリングの動的特性への電子ビーム照射効果を解析した結果であり、二層ナノチューブの外層を固定し、内層を回転させたときの内層の角速度変化を示している。照射が開始された0.5nsにおいて角速度に変化が見られ、照射エネルギーが大きいほど顕著な角速度変化が見られた。

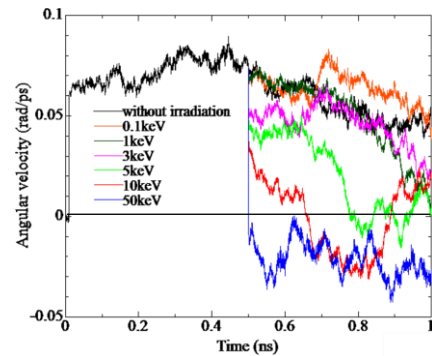


図8 電子ビーム照射下のカーボンナノチューブベアリングの動的特性の解析結果。

(9) 電子ビーム励起によるナノカーボン材料の構造変化の解析：

非弾性衝突過程を組み込んだ分子動力学シミュレーションにより低エネルギー電子ビーム照射によるナノカーボン材料の構造変化を解析した。炭素原子の叩き出しの起こる閾エネルギー以下では内殻励起の結果として構造変化が起こった。この構造変化の多くは、電子ビーム照射後に高温加熱することにより修復され、準安定状態の構造であることが確認された。図9は低エネルギー電子ビーム照射による単層カーボンナノチューブのポテンシャルエネルギー変化と構造変化の解析結果である。価電子電離では構造変化は起こらないが、内殻励起ではポテンシャルエネルギーの増加とともに炭素原子結合の切断が見られ、その後の緩和過程において元の6員環構造に戻らず、5員環-7員環対などの欠陥構造が形成されることがあった。

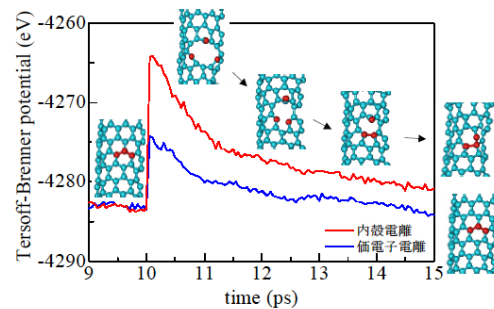


図9 低エネルギー電子ビーム照射による単層カーボンナノチューブのポテンシャルエネルギー変化と構造変化の解析結果。電子ビームの照射エネルギーは50keV。

(10) まとめ：

電子ビーム照射効果を衝突断面積に基づくモンテカルロ法を用いて導入した分子動力学シミュレーションにより、カーボンナノチューブやグラフェンなどのナノカーボン材料の構造変化を解析し、電子ビーム照射エネルギー、試料温度、印可応力などの条件との

関係を明らかにした。また、電子ビーム照射を受けたナノカーボン材料の機械的特性の変化についても解析を行った。これらのデータは電子ビーム照射によりナノカーボン材料の構造制御を行う上での重要な基礎的データとなるものである。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- 1 K. Tada, M. Yasuda, T. Mitsueda, R. Honda, H. Kawata, Y. Hirai, Molecular Dynamics Study of Electron-Irradiation Effects on Mechanical Properties of Carbon Nanotubes, Microelectronic Engineering, 査読有, Vol.107, 2013, 50~53.
- 2 Y. Asayama, M. Yasuda, K. Tada, H. Kawata, Y. Hirai, Molecular Dynamics Study of the Structural Modification of Graphene by Electron Irradiation, Journal of Vacuum Science and Technology B, 査読有, Vol.30, No.6, 2012, 06FJ02-1~5.
- 3 M. Yasuda, Y. Chihara, R. Mimura, Y. Kimoto, H. Kawata, Y. Hirai, Performance evaluation of carbon nanotube-based oscillators and bearings under electron irradiation: Molecular dynamics study, Microelectronic Engineering, 査読有, Vol.97, 2012, 241~246.
- 4 Y. Chihara, M. Yasuda, S. Wakuda, H. Kawata, Y. Hirai, Computational Study of Electron-Irradiation Effects in Carbon Nanomaterials on Substrates, Journal of Vacuum Science and Technology B, 査読有, Vol.29, No.6, 2011, 06FG09-1~5.
- 5 M. Yasuda, R. Mimura, H. Kawata, Y. Hirai, Computational study on structural modification of single-walled carbon nanotubes by electron irradiation, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.109, No.5, 2011, 054304-1~5.

[学会発表] (計 27 件)

- 1 Y. Chihara, M. Yasuda, K. Tada, H. Kawata, Y. Hirai, Correlation between Electron-Irradiation Effect and Stress in Carbon Nanotubes: Molecular Dynamics Study, 57th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication, Nashville, USA, May 29, 2013.
- 2 朝山良樹、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、電子顕微鏡観察下のグラフェン構造

変化の分子動力学解析、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、吹田、2013 年 05 月 20 日。

- 3 多田和広、本田亮太、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、電子顕微鏡観察下のカーボンナノチューブの機械的強度変化に関する分子動力学解析、日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会、吹田、2013 年 05 月 20 日。
- 4 多田和広、本田亮太、地原由倫、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、カーボンナノチューブの機械的強度に及ぼす電子線照射の影響に関する原子応力解析、第 18 回分子動力学シンポジウム、東京都、2013 年 05 月 17 日。
- 5 地原由倫、安田雅昭、多田和広、川田博昭、平井義彦、応力を印加したカーボンナノチューブにおける電子線照射効果の分子動力学解析、第 18 回分子動力学シンポジウム、東京都、2013 年 05 月 17 日。
- 6 多田和広、本田亮太、地原由倫、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、電子線照射によるナノカーボン材料の機械的強度変化に関する原子応力解析、第 60 回応用物理学会春季学術講演会、厚木、2013 年 03 月 27 日。
- 7 朝山良樹、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、電子照射によるグラフェンの構造変化の分子動力学解析、第 53 回真空に関する連合講演会、神戸、2012 年 11 月 15 日。
- 8 K. Tada, M. Yasuda, H. Kawata, Y. Hirai, Molecular Dynamics Study of Electron Irradiation Effects on Torsional and Bending Property of Carbon Nanotubes, 38th International Conference on Micro- and Nano-Engineering 2012, Toulouse, France, September 17, 2012.
- 9 地原由倫、安田雅昭、多田和広、川田博昭、平井義彦、応力をかけたナノカーボン材料への電子線照射の分子動力学解析、第 73 回応用物理学会秋季学術講演会、松山、2012 年 09 月 11 日。
- 10 朝山良樹、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、ナノカーボン材料の電子ビーム加工の分子シミュレーション (VI)、第 73 回応用物理学会秋季学術講演会、松山、2012 年 09 月 11 日。
- 11 朝山良樹、地原由倫、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、荷電粒子ビームによるグラフェン加工の分子シミュレーション、第 17 回分子動力学シンポジウム、東京都、2012 年 06 月 05 日。
- 12 Y. Asayama, Y. Chihara, M. Yasuda, H. Kawata, Y. Hirai, Molecular Dynamics Study on Structural Modifications of Graphene by Electron Beam Irradiation, 56th International Conference on

- Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication, Hawaii, USA, MAY 30, 2012.
- 13 多田和広、三枝孝彰、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、カーボンナノチューブの機械的強度に及ぼす電子線照射の影響に関する分子シミュレーション、第58回応用物理学会関係連合講演会、東京都、2012年3月17日。
  - 14 地原由倫、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、ナノカーボン材料を対象とした電子ビーム加工の分子シミュレーション(V)、第58回応用物理学会関係連合講演会、東京都、2012年3月17日。
  - 15 地原由倫、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、ナノカーボン材料を対象とした電子ビーム誘起構造変化の分子シミュレーション(3)、第52回真空に関する連合講演会、東京都、2011年11月16日。
  - 16 M. Yasuda, Y. Chihara, H. Kawata, Y. Hirai、Performance Evaluation of Carbon Nanomachines under Electron Irradiation: Molecular Dynamics Study, 37th International Conference on Micro- and Nano-Engineering 2011、Berlin, Germany, September 20, 2011.
  - 17 Y. Chihara, S. Wakuda, M. Yasuda, K. Tada, H. Kawata, Y. Hirai, Structural Changes in Carbon Nanomaterials under Low Energy Electron Irradiation: Molecular Dynamics Study, International Conference on Materials for Advanced Technologies 2011、Singapore, June 28, 2011.
  - 18 K. Tada, M. Yasuda, H. Kawata, Y. Hirai, Molecular Dynamics Study on Electron-Irradiated Carbon Nanotubes: Nanomechanical Properties, International Conference on Materials for Advanced Technologies 2011、Singapore, June 27, 2011.
  - 19 M. Yasuda, Y. Chihara, S. Wakuda, H. Kawata, Y. Hirai, Computational Study of Electron-Irradiation Effects in Carbon Nanomaterials on Substrates, 55th International Conference on Electron, Ion and Photon Beam Technology and Nanofabrication, Las Vegas, USA, June 1, 2011.
  - 20 地原由倫、和久田真也、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、基板上ナノカーボン材料への電子照射の分子シミュレーション、第1回マルチスケールマテリアルモデリングシンポジウム、吹田、2011年5月23日。
  - 21 安田雅昭、カーボンナノチューブフォレストからの二次電子放出のシミュレーション、日本顕微鏡学会第67回学術講演会、福岡、2011年5月16日。
  - 22 安田雅昭、和久田真也、地原由倫、川田博昭、平井義彦、低エネルギー電子線照射によるナノカーボン材料の構造変化解析、日本顕微鏡学会第67回学術講演会、福岡、2011年5月16日。
  - 23 地原由倫、和久田真也、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、ナノカーボン材料の電子ビーム加工の分子シミュレーション(IV)、第58回応用物理学会関係連合講演会、厚木、2011年3月24日。
  - 24 和久田真也、安田雅昭、地原由倫、川田博昭、平井義彦、ナノカーボン材料を対象とした電子ビーム誘起構造変化の分子シミュレーション(II)、第51回真空に関する連合講演会、吹田、2010年11月5日。
  - 25 S. Wakuda, M. Yasuda, H. Kawata, Y. Hirai, Molecular Dynamics Study on Mechanical Properties of Electron-Irradiated Carbon Nanotubes: Tensile Property, 36th International Conference on Micro- and Nano-Engineering, Genova, Italy, September 21, 2010.
  - 26 安田雅昭、和久田真也、川田博昭、平井義彦、ナノカーボン材料を対象とした電子ビーム励起構造変化のダイナミクス解析、日本顕微鏡学会第66回学術講演会、名古屋、2010年5月24日。
  - 27 和久田真也、伊藤圭紀、安田雅昭、川田博昭、平井義彦、電子線照射によるカーボンナノチューブの力学的特性変化の解析、第15回分子動力学シンポジウム、札幌、2010年5月21日。
- [図書] (計0件)
- [産業財産権]
- 出願状況 (計0件)
- [その他]
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
安田 雅昭 (YASUDA MASAOKI)  
大阪府立大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：30264807
  - (2) 研究分担者  
多田 和広 (TADA KAZUHIRO)  
富山高等専門学校・電気制御システム工学  
科・助教  
研究者番号：90579731