

炭素ナノチューブの熱伝導の分子動力学シミュレーション

Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction of a Carbon Nanotube

伝正 *丸山 茂夫 (東大院) 山本 恒喜 (芝浦工大学)

Shigeo MARUYAMA¹ and Goki YAMAMOTO²

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

²Dept. of Mech. Eng., Shibaura Inst. Tech., 307 Fukasaku, Saitama-city, Saitama 330-8570

Heat conduction of finite length single walled carbon nanotubes (SWNTs) was simulated by the molecular dynamics method with Tersoff-Brenner bond order potential. Temperature at each end of a SWNT was controlled by the phantom technique, and the thermal conductivity was calculated with Fourier's law from the measured temperature gradient and the energy budgets in phantom molecules. The measured thermal conductivity did not converge to a finite value with increase in tube length up to 404 nm, but an interesting power law relation was observed. The phonon density of states and phonon dispersion relations were directly calculated from simulation results for further analysis of the heat conduction mechanism based on the phonon concept.

Key Words: Carbon Nanotube, Heat Conduction, Molecular Dynamics Method, Phonon

1. はじめに

単層炭素ナノチューブ (Single Walled Carbon Nanotubes, SWNTs) は、軸方向の熱伝導率がダイヤモンドを越えて物質の中で最大となると予想され、極めて特異な熱デバイス開発の可能性を秘めている。さらに、分子動力学法によって固体内の熱伝導や界面熱抵抗をフォノンの伝搬と関連して解析する第一段階のモデル材料としても一次元的幾何学形状の SWNT は最適である。著者らは、既報において^(1,2)分子動力学法によるナノチューブの熱伝導の検討を行い、phantom法を用いた計算で熱伝導率の見積もりとフォノンの分散関係の見積もりが可能であることを示した。本報では、ナノチューブの長さの影響と温度効果について検討するとともに、フォノンの分散関係に関するより詳細な検討を試みた。

2. 計算方法

計算方法は既報^(1,2)とほぼ同様であるが、Tersoff-Brennerポテンシャルについては、力定数をより再現するといわれるパラメータセット⁽³⁾ (Table 2)を採用した。さらに、有限長のSWNTsを表現するために、温度制御方法を若干変更して⁽²⁾、ナノチューブ両端の単位格子長分[(5,5)では20原子]⁽⁴⁾を固定分子とし、その内側の同数の原子をphantom分子としてLangevin法による温度制御を課した。ここで、phantom制御

のパラメータであるデバイ温度 θ_D は、ダイヤモンドの値を適用し 2500K とした。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。なお、初期条件における炭素原子間の結合長によって軸方向の長さを拘束してしまうので、設定温度における予備的な計算によって軸方向の歪みと半径方向の歪みを測定してこれらが等しく緩和するように決めた。具体的には、(5,5)について結合長 $a_{cc} = 1.4595\text{\AA}$ 、(10,10)について $a_{cc} = 1.4520\text{\AA}$ とした。

3. 計算結果と考察

Fig.1 に計算された温度分布の例を示す。ナノチューブの幾何学形状はアームチェア型で直径が約 7.0 Å の(5,5)で長さは 202nm の場合である(16000 原子)。両端の phantom 分子の設定温度はそれぞれ 290K と 310K とし、速度スケールングによる温度補償の後に phantom 分子のみによる熱授受を行った。Phantom 分子への制御量から求める熱流束は比較的早期に収束するが、温度分布が安定するまでに 1ns の計算と平均温度分布を求めるために 1ns 以上の積算平均を行った。熱流束と温度勾配よりフーリエの式により熱伝導率 λ が求まる。ここで、断面積としては、直径まわりの幅 3.4Å の環状領域とした。Fig. 1 において、設定温度とその近傍のナノチューブ温度との間にジャンプがあるが、これはナノチューブ内部

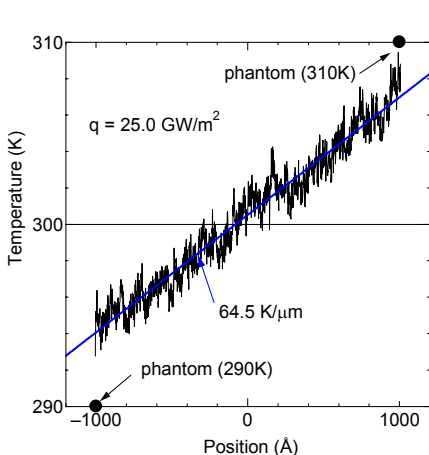


Fig. 1 Temperature distribution along a (5,5) nanotube with 202 nm length.

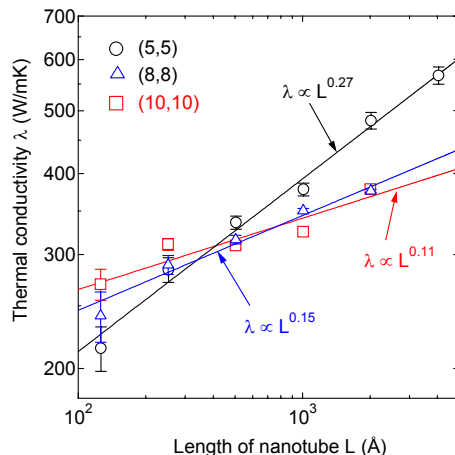


Fig. 2 Dependence of thermal conductivity on length of nanotubes for 300K.

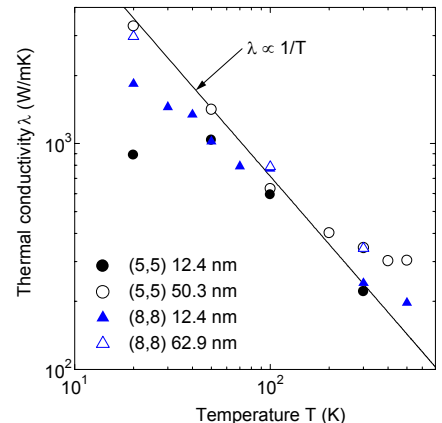


Fig. 3 Temperature dependence of thermal conductivity.

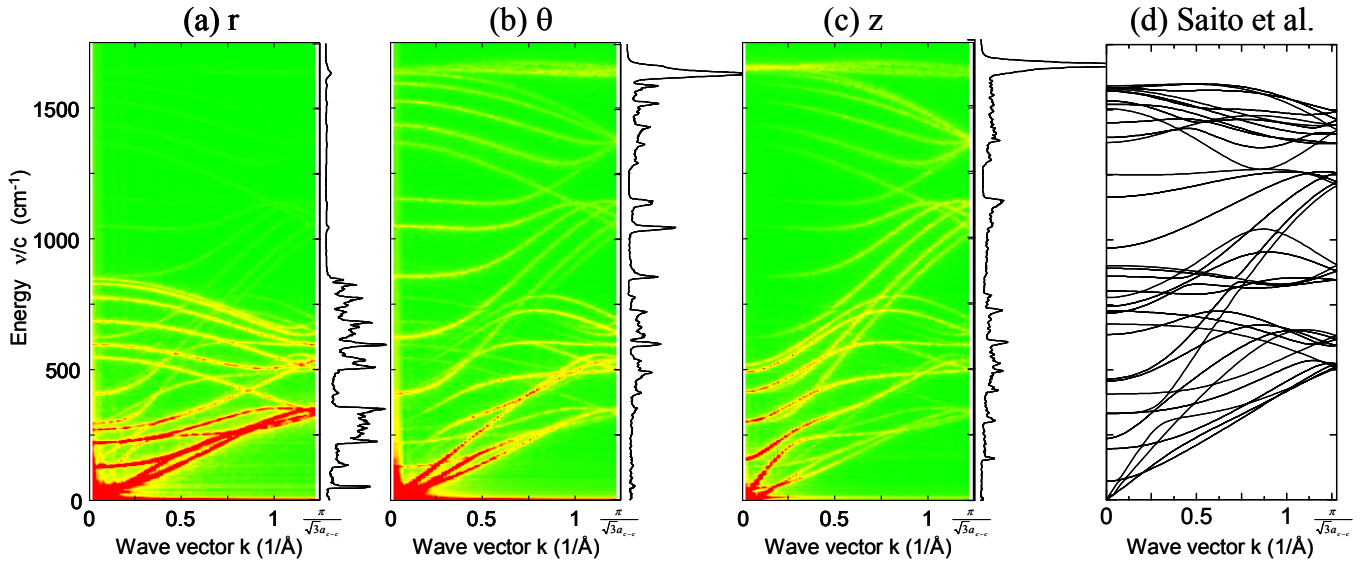


Fig. 4 Phonon dispersion relation and photon density of states for (5, 5) SWNT with 101 nm length.

の振動状態と温度制御部分の振動との差異に基づく一種の界面熱抵抗と考えられる。現実にはナノチューブの端に温度の異なる材料が接するような場合には、この界面熱抵抗が極めて重要になると考えられる。

Fig. 2 に(5,5), (8,8)と(10,10)について 300K における熱伝導率に対する長さの影響をまとめた。温度勾配の収束が悪くデータがばらつくが、400nm 程度の長さまでに関しては、熱伝導率は、 $\lambda \propto L^n$ の形で発散している。当然、ナノチューブの長さ L がある程度以上となれば一定の熱伝導率に収束すると考えられるが、ナノチューブを用いたデバイスなどでは数 100nm 程度の長さでの利用が考えられ、有限長における熱伝導特性は極めて重要である。なお、従来のナノチューブに関する分子動力学法計算は、軸方向の周期境界条件を仮定し、非平衡分子動力学法^(5,6)や Green-Kubo の公式⁽⁷⁾に基づく平衡分子動力学法によって無限長における熱伝導率を外挿するような計算であり、その外挿には疑問の残る部分もある。また、熱伝導率は長さ 10nm 程度で収束するとの報告があるが⁽⁷⁾、これは周期境界のもとでの計算手法上の収束であり、物理的な長さの影響とは別である。このような熱伝導率の発散は、1 次元系のモデル計算で熱伝導率が長さの 0.35 乗や 2/5 乗に比例して発散すると議論されている⁽⁸⁾ものと類似で、ナノチューブの 1 次元性が強く現れているものと解釈できる。

固体物理では熱伝導率 λ はそれぞれのフォノンのモードの総和として、 $\lambda = \sum c_v l v$ と解釈され (c_v, l, v はそれぞれフォノンの比熱、平均自由行程、群速度)、低温ではフォノンの平均自由行程 l は系のもつ本質的な境界散乱や不純物散乱に支配されて温度に依らず、温度の上昇とともに励起されるフォノンが増え、熱容量 c_v が增大するために増加すると考えられる。一方、高温においては、温度上昇とともに、Umklapp 過程によるフォノン散乱による平均自由行程 l の減少が卓越し、熱伝導率は温度 T に反比例して減少すると考えられる。

Fig. 3 には、系の温度を変えたときの熱伝導率の変化を示した。実験的には、単独の SWNT の測定は存在しないが、ある程度方向のそろった SWNTs のバンドルや MWNT の場合には 300K 程度でピークを持つことが知られているが⁽⁹⁾、古典分子動力学法によって、低温で比熱が減少する量子効果を表現することはできず⁽¹⁰⁾、従来の計算による 100K 程度⁽⁵⁾や 300K 程度⁽⁶⁾で熱伝導率がピークを持つ結果は大いに疑問がある。なお、短いチューブにおいては、古典分子動力学法においても恐らくフォノンの平均自由行程に制限を受ける

ことから、Umklapp 散乱で説明される $1/T$ からはずれてくる。

フォノンを用いた解析の第一歩として、速度のパワースペクトルによるフォノンの状態密度

$$D_\alpha(\omega) = \int dt \exp(-i\omega t) \langle v_\alpha(t) v_\alpha(0) \rangle \quad (2)$$

および、分散関係を求めるために各原子の平均位置 \mathbf{r} からのずれ \mathbf{r}' を実空間 z 方向の座標と時間の関数として、以下のように 2 次元時空間 Fourier 変換を求めた。

$$R'(k, \omega) = \int dt dz \exp(ikz - i\omega t) \quad (3)$$

Fig. 4 に(5,5) SWNT について長さ 101nm の場合の結果を示す。Fig. 4(a), (b), (c) はそれぞれ半径方向 r 、接線方向 θ 、軸方向 z の変位成分から求めた分散関係とそれぞれの方向の速度成分から求めた状態密度である。状態密度は分散関係を波数 k に対して積分した形となる。なお、波数の最大値 k_{\max} は、アームチェアーの場合の軸方向の並進単位ベクトル T が $T = \sqrt{3}a_{cc}$ であり、 $k_{\max} = \pi/T$ となる⁽⁴⁾。Fig. 4(d) は、Tight binding 法でダイナミカルマトリクスを解いて求めた理論的な結果⁽¹¹⁾である。Fig. 4(a), (b), (c) はそれぞれの方向成分への写像と考えられ、群論より決まる 36 本の分散がいずれかに現れる [(5,5)の単位格子は 20 原子よりなり縮退を含むと分散の総数は 60]。半径方向の変位より求めた分散関係に卓越して現れる比較的低波数の振動モードはチューブ直径の伸縮などのモードと対応するとともに、横波の音響モードが k および ω の小さいところで一定の群速度 $v = d\omega/dk = 7\text{km/s}$ 程度で観察される。また、 z 方向及び θ 方向の分散には、1600 cm^{-1} 程度の面内振動の光学モードが強く観察されるとともに、低波数部分にはそれぞれ縦波の音響モード(17 km/s 程度)とナノチューブに特有のねじれ振動モード(10 km/s 程度)が観察される。これらの群速度も従来の見積もり⁽¹¹⁾とおおよそ一致する。

参考文献

1. Maruyama, S. & Choi, S., *Therm. Sci. Eng.*, **9-3** (2001), 17.
2. Maruyama, S., *Physica B*, (2002) in press.
3. Brenner, D. W., *Phys. Rev. B*, **42-15** (1990), 9458.
4. <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/nanotube-j.html>
5. Berber, S. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **84-20** (2000), 4613.
6. Osman, M. A. et al., *Nanotechnology*, **12-1** (2001), 24.
7. Che, J. et al, *Nanotechnology*, **11-2** (2000), 65.
8. Lepri, S., *Eur. Phys. J. B*, **18** (2000), 441.
9. Kim, P. et al., *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 215502-1 (2001).
10. 崔・丸山, 39 回伝熱シンポ(2002).
11. Saito, R. et al., *Phys. Rev. B*, **57**, (1998), 4145.