

有限長単層カーボンナノチューブのフォノン輸送に関する 分子動力学シミュレーション

Molecular dynamics simulations of phonon transport in finite length single-walled carbon nanotubes

伝正 *塩見 淳一郎 (東大工) 伝正 丸山 茂夫 (東大工)

Junichiro SHIOMI and Shigeo MARUYAMA

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

Non-equilibrium molecular dynamics simulations are conducted to investigate the single-walled carbon nanotube heat conduction in terms of phonon transport. On measuring the thermal conductivity by imposing the temperature gradient, the values are typically overestimated due to the phonon reflection at the boundary between thermostat layers and the bulk nanotube. In this study, we minimize the thermal boundary effect by tuning the length and relaxation time of the thermostat, and properly quantify the length-effect of the thermal conductivity. The crossover of two nanotube-length regimes with different trends of the length-dependence of the thermal conductivity is identified. The phenomenon is explained in terms of the length-dependent contribution of low frequency optical phonons on the heat conduction.

Key Words : Carbon Nanotube, Molecular Dynamics Simulations, Thermal Conductivity, Phonon Transport

1. 緒言

近年の単層ナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT)に関する研究の発展により、数々の基礎的性質が明らかにされると同時に、多方面での実用化への期待が高まっている。SWNTの伝熱特性の研究は、熱デバイスへの応用上欠かせない上、電子デバイス等においても許容電力を決定する上で重要であり、ナノテクノロジーの発展に欠かせない。

SWNTは単一次元構造を有することで、多次元物質に比べフォノン散乱が弱く、又炭素の強い共有結合による高いフォノン群速度により、その熱伝導率は非常に高いことが期待される。実験によるナノ材料の熱伝導率計測は非常に困難であることより、数値計算への期待は高い。その中でも、一般にSWNTの熱伝導への寄与は電子に対してフォノンが支配的であることより、古典分子動力学(MD)を適用するのに適した系であると言える。

材料の代表長さよりもフォノンの平均自由行程が長い場合、熱伝導率は材料の長さに依存する。これはナノ材料一般に見られる現象であるが、SWNTの場合、フォノン平均自由行程が非常に長いこと、室温で数十 μm に及ぶ範囲での長さ依存性が予測されている⁽¹⁾。実用上のSWNTの殆どの長さがその範囲内であるため、熱伝導の長さ依存性の解明は工学上非常に重要である。

SWNT熱伝導はその単一次元構造より、一次元熱伝導モデルが適用可能な系として注目されている⁽²⁾。一般的な弾道的フォノン輸送モデルにおいては、熱伝導率はチューブ長の指数関数で増加し、指数はフォノンの分散関係⁽¹⁾、又は熱伝導の次元に依存する⁽²⁾。SWNT熱伝導の長さ依存性は非平衡MDシミュレーションを用いて、Maruyama^(3,4)によって計算されているが、その結果は温度制御部と残りのSWNTの間に生じる界面熱抵抗(Thermal Boundary Resistance, TBR)の影響を受けており、理論との厳密な比較のためには、計算手法の改良が必要である。そこで、本研究では、温度制御法を工夫することにより、TBRの影響を軽減した上で熱伝導率を計測し、その長さ依存性をフォノン輸送の観点より考察する。

2. 計算手法

2.1 非平衡分子動力学 (MD) シミュレーション

SWNTを構成する炭素原子の共有結合を表現する Brennerポテンシャル⁽⁵⁾を簡略化して用いた⁽⁶⁾。運動方程式の積分法には、速度 Verlet法を採用し、時間刻みは0.5 fsとした。このポテンシャルはフォノンの分散関係を良く再現することが確認されている^(3,4)。SWNTの両端(長さ L_c)を緩和時間 τ の Nose-Hoover 熱浴^(7,8)を用いて一定の熱流束で温度制御を行うことによって温度勾配を与え、得られた線形温度分布 (Fig. 1) より、フーリエ則 $q = -\kappa \partial T / \partial z$ を用いて熱伝導率を求める。その際、断面積としてSWNT束中の1本のSWNTの占有断面積、 $A = 2\sqrt{3}(d/2 + b/2)^2$ を用いる。ここで、 d はチューブ直径、 $b = 0.34 \text{ nm}$ はチューブ間距離である^(3,4)。

3. 計算結果

3.1 内部界面熱抵抗の影響

Fig. 1に長さ $L = 25 \text{ nm}$ のSWNTの温度分布を示す。Maruyama^(3,4)の計算結果に相当する $L_c = 0.01L_b$ の場合を見る

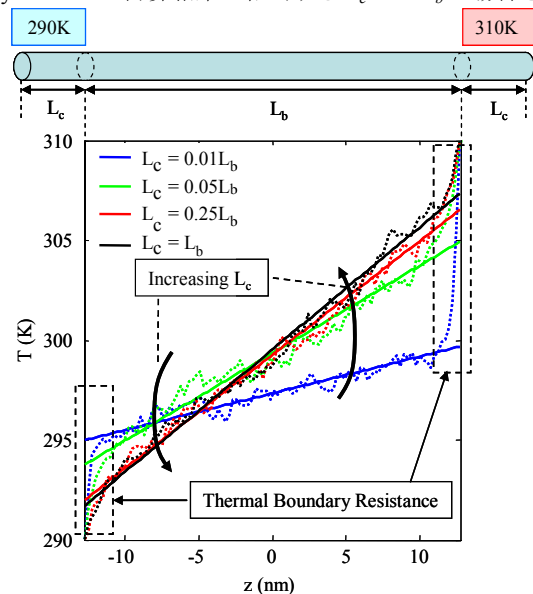


Fig. 1 The influence of the thermostat length (L_c) on the thermal boundary resistance and the corresponding temperature gradient. $L_b = L - 2L_c$ is the length of the bulk SWNT.

と、温度制御部と残りの SWNT の界面に TBR による温度ジャンプが見られ、これは全体の温度差の 50% を占める。ここで、この界面で起こるフォノン反射の熱伝導計測への影響を考える。低温側の界面を考えた場合、フォノンの反射により低温部の温度は過大評価される。それは温度勾配の過小評価に繋がり、結果的にフーリエ則で求められる κ が過大評価される。高温側界面でも同様の現象が起こるが、フォノン数が少ない方向の輸送であることより、影響は比較的小さい。

界面熱抵抗は界面の両側での格子振動スペクトルの不一致によって生じる。そこで、温度制御部の長さ L_c と熱浴の緩和時間 τ を調整することでスペクトルのずれの軽減を試みた。その結果、Fig. 1 に示す通り L_c の増加に伴って TBR が減衰することが確認された。 $L_c=0.25L_b$ を超えると減衰率がおおよそ一定になることより、 $L_c=0.5L_b$ を最適値として採用した。一方、 τ に関しても同様の結果が得られ、TBR の影響を最小にする $\tau=40$ ps が求められた。

3.2. フォノン輸送特性

多くの 1 次元フォノン輸送モデルでは、熱伝導への寄与として、音響フォノンのみが考慮される⁽¹⁾。一方、SWNT は単位胞あたりの原子数が比較的多いため、その分散関係はより複雑な様相を呈す[Fig. 2(b)]. 同程度の直径($d \sim 0.7$ nm)を有する SWNT の中で単位胞当たりの原子数 N が最小の(5,5)-SWNT でも、 $N=20$ であることより分散曲線の数は $3N=60$ から縮退したものを除いた 36 に上る。そのうち熱伝導への寄与が大きいと予想される低周波数領域の拡大図を Fig. 2(a) に示し、各分散曲線とフォノンモードの対応を、振動成分[縦(L), 横(T), 捻れ方向(TW)]と周方向波数 m によって表す[Fig. 2(c)]. 分散曲線より求まる光学フォノンの群速度 $c_g = \partial\omega/\partial k$ は、幅広い波数(k)領域において、音響フォノンの値と然程違わない。又、低周波数領域では光学フォノンであっても音響フォノン同程度の熱容量を有し得る。従って、光学フォノンを含む幅広いフォノンモードの SWNT 熱伝導への寄与が予測される。ただし、殆どの光学フォノンの平均自由行程は音響フォノンのそれに劣ると考えられることより⁽⁹⁾、その熱伝導への寄与は、比較的小さい SWNT に限定されることが予測される。

3.3. 熱伝導率の長さ依存性

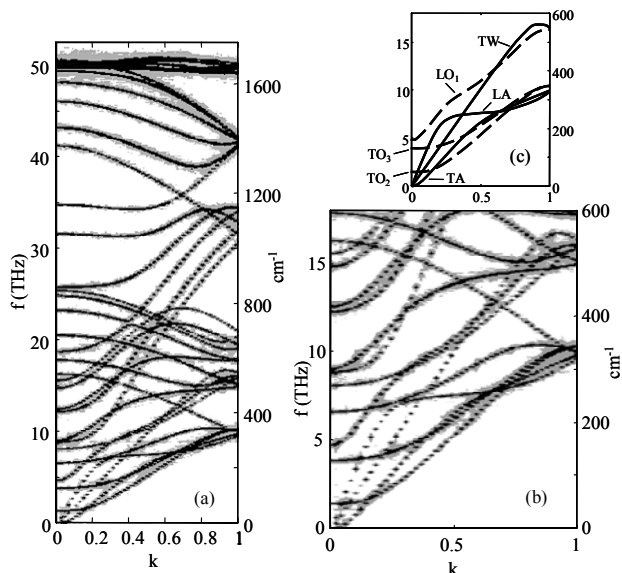


Fig. 2 Phonon dispersion relation of a 25 nm-long (5,5)-SWNT. The dispersion relation was obtained by computing the energy density. (b) provides a focused view of (a) on the lower frequency regime. The upper right sketch (c) depicts the assignments to the phonon branches: LA, TA and TW indicate the longitudinal, transverse and twisting acoustic modes. LO and TO indicate longitudinal and transverse optical modes. The subscript m denotes modes with m th lowest frequency (at $k=0$).

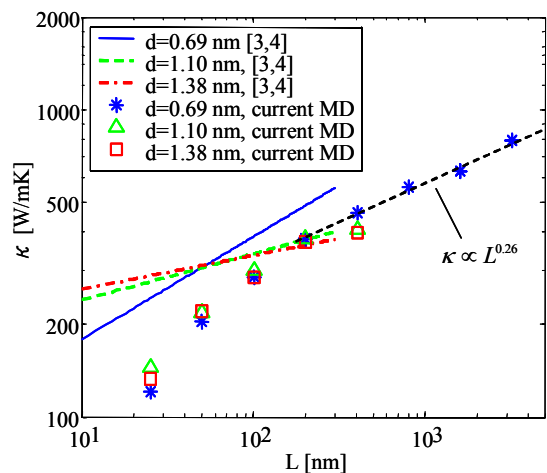


Fig. 3 The length-dependence of the thermal conductivity of SWNTs with various diameters.

界面熱抵抗の影響を最小化した非平衡 MD シミュレーションによる熱伝導率の計測結果を Fig. 3 に示す。カイラル指数が(5,5), (8,8), (10,10)の SWNT に関して、Maruyama^(3,4)の計算結果と比較すると、全体的に過大評価されていた熱伝導率の低下が見て取れる。(5,5)-SWNT ($d=0.69$ nm)に関しては $3.2 \mu\text{m}$ (約 25 万原子) までの幅広い長さの SWNT 熱伝導率を求めることによって長さ依存性の異なる 2 つの領域が明らかになった。短い SWNT の領域 ($L \leq 200$ nm) では勾配 $|\partial\kappa/\partial L|$ は単調に減少する。この領域では 3.2 で述べた光学フォノンの寄与が大きいと考えられ、チューブ長がそれらのフォノンの弾道輸送距離と同程度であることより⁽⁹⁾、拡散効果が L に伴って増大し、勾配は減衰するものと考えられる。一方、長い SWNT の領域 ($L > 200$ nm) では、熱伝導率の指数関数的な長さ依存性が観察された。この領域では、上述の光学フォノンは完全に拡散的に振る舞い、音響フォノンを中心とする弾道輸送距離がナノチューブ長より十分長いフォノンが熱伝導を支配していると考えられる。

4. まとめ

非平衡古典分子動力学を用いて、有限長 SWNT の熱伝導率の長さ依存性をフォノン輸送の観点より考察した。熱伝導率計測の際の温度制御によって生じる内部界面熱抵抗の影響を調べ、それを最小限に留める方法を示した。その結果、得られた熱伝導率はチューブ長 (L) によって異なる長さ依存性を示した。 $L \leq 200$ nm においては弾道輸送距離が L と同程度の光学フォノンを含む幅広いフォノンの熱伝導への寄与により勾配 $|\partial\kappa/\partial L|$ は L に対して減衰する。一方 $L > 200$ nm では音響フォノンを中心とする弾道輸送距離が L より十分長いフォノンの支配的な寄与により、熱伝導率は L に指数関数で依存することが明らかになった。求められた指数 0.26 は理論解(0.33-0.5)⁽¹⁾と比べて多少低く、ナノチューブ熱伝導への 1 次元フォノン輸送モデルの適応についてのさらなる議論の余地を示唆する。

参考文献

- (1) N. Mingo and D. A. Broido, Nano Lett., 5(2005), 1221.
- (2) R. Livi and S. Lepri, Nature, 421(2003), 327.
- (3) S. Maruyama, Physica B, 323 (2002), 272.
- (4) S. Maruyama, Micro. Thermophys. Eng., 7(2003) 41.
- (5) W. Brenner, Phys. Rev. B, 42(1990), 9458.
- (6) Y. Yamaguchi, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 286(1998), 336.
- (7) S. Nose, J. Chem. Phys., 81-1(1984), 511.
- (8) W. G. Hoover, Phys. Rev. A, 31(1985), 1695.
- (9) J. Shiomi and S. Maruyama, (submitted).