

単層カーボンナノチューブの熱伝導に関する分子動力学シミュレーション

Molecular dynamics simulations of heat transfer of single walled carbon nanotubes.

正 塩見 淳一郎 (東大工)

五十嵐 康弘 (東大工院)

正 丸山 茂夫 (東大工)

Junichiro SHIOMI, Yasuhiro IGARASHI and Shigeo MARUYAMA

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

Molecular dynamics simulations were performed to investigate the anisotropic heat transfer of single walled carbon nanotube systems. The Brenner potential with the simplified form was employed as the potential function between carbon and carbon within a nanotube. The axial thermal conductivity decreases when mixing C13 isotopes to a C12-SWNT either at random or in order. The heat transfer of an SWNT bundle in the radial direction was characterized by measuring the thermal conductance at the boundaries. The radial thermal conductance was found to be much lower than the axial one even with presence of some defects in the structure.

Key Words: Molecular Dynamics Method, Single Walled Carbon Nanotubes, Heat Transfer

1. 背景・目的

1993年に飯島によって発見されたSWNT (single-walled carbon nanotube)(1)は、その機械的特性や熱伝導性などの優れた物性で注目されており、数多くの研究がなされている。SWNTはその軸方向に各種金属に匹敵するほどの熱伝導率を持つことが報告されており、熱デバイスや半導体デバイス、混合材料などとしての応用が期待されている。

工業的な応用を念頭に入れた際、SWNT自身の高い熱伝導率だけではなく、構造欠陥による熱抵抗や、他物質との間の熱抵抗など、デバイスとして応用する際に無視することができない部分に関する研究が重要である。

また、熱抵抗の促進が求められる工学的応用もある。近年、熱伝導素子材料への応用を念頭に、ナノスケール構造を工夫することによって熱伝導率の低下を狙う研究がされている。材料内のナノスケール構造はその長さスケールが、フォノンの平均自由行程や波長と同程度であることより、材料全体の熱伝導に強い影響をおよぼすと考えられる。これにより、従来結晶材料の中では最も小さいとされる合金よりも、さらに低い熱伝導率を有する結晶材料の開発が注目されている。SWNTの熱伝導率は合金のそれと比べ遥かに大きい、結晶材料の全般的な問題として、熱伝導率のナノスケール構造への依存性を理解することは重要である。

そこで、本研究では分子動力学シミュレーションを用いて、SWNTに同位体が混入した場合の熱伝導率、及びSWNTバンドル(束)におけるSWNT-SWNT間の熱コンダクタンスを測定した。

2. 分子動力学シミュレーション

SWNTを構成する炭素原子の共有結合を表現するポテンシャルとして、Brennerがダイヤモンド薄膜のCVDシミュレーションに用いたポテンシャル(2)を用いた。また、ことなるSWNT内に含まれる炭素原子間にはvan der Waals力として、Lennard-Jonesポテンシャルを適用した。Lennard-Jonesポテンシャルのパラメータには

$$\sigma = 0.337[\text{nm}], \quad \epsilon = 3.845 \times 10^{-22}[\text{J}]$$

を用いた。

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。温度制御法には、必要に応じて Velocity Scaling法を用いて各原子の温度を制御することで、各SWNTをそれぞれ制御した。

3. 単一SWNT内での熱抵抗・熱伝導

3.1 計算条件

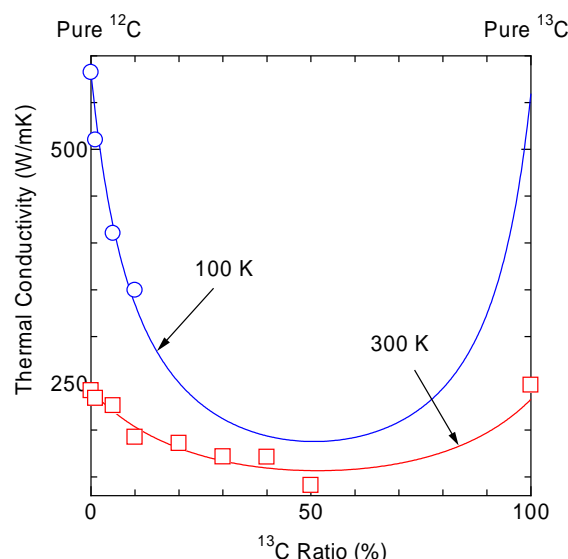


Fig. 1 Effect of 13C isotope on thermal conductivity of SWNT(4)

一本のSWNT内に同位体が混入する場合の熱伝導率の低下に関して検討した。まず、12Cからなる長50 nmの(5,5)SWNT内に13Cを1%~50%の間で任意の割合でランダムに混入させ、両端にファントム温度制御法(3)を用いて20 Kの温度差をつけ、3 nsの計算を行った。

次に、長さ Δx [nm]の12C-(5,5)SWNTと13C-(5,5)SWNTを軸方向に交互に連結してできた、全長50 nmのSWNTに対して、同様に3 nsの計算を行った。平均温度は室温で一定とし、 Δx を0.25 nmから5 nmの範囲で変化させて計算を行った。

計算時間内の各分子の平均温度からSWNT軸方向の温度勾配が、またSWNT両端におけるエネルギーの授受から熱流束が求まる。これらをフーリエの式に代入して熱伝導率を求めた。ここでSWNTの断面積Aには、SWNTがバンドルとして密に存在する場合における1本のSWNTの占める六角形面積を用いた(3)。

3.2 計算結果

はじめに、12CからなるSWNT内に13Cをランダムに混入した場合の13Cの存在比と算出された熱伝導率の関係をFig. 1に示す。グラフ内の曲線は、13Cによるフォノン散乱を仮定した半経験式

$$\lambda = \sqrt{\frac{12}{13x+12(1-x)}} \cdot \frac{\lambda_{\text{pure}}}{C_1 \cdot x(1-x)+1}$$

の式でフィッティングを行ったものである。C1は同位体混入

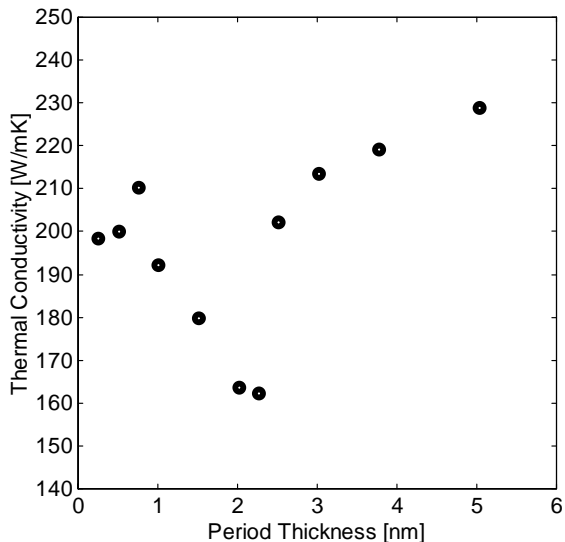


Fig. 2 Thermal conductivity of the striped C12-C13 SWNTs with various period thicknesses.

が熱伝導率の低下に及ぼす影響の大きさを表している。

次に、縞状の 12C-13C-SWNT の周期長さ Δx と、算出された熱伝導率の関係を Fig. 2 に示す。 Δx が 5 nm から減少するに従って、熱伝導率が低下するのがわかる。これは、合金の Superlattices に関して、Huxtable ら(5)が行った実験と定性的に一致する。Huxtable らは、軸方向に Si と SiGe が軸方向に 4.5 nm ~ 30 nm ごとに交互に並んだ Superlattices の熱伝導率を計り、周期長さが短いほど、熱伝導率が小さくなることを観察した(5)。これは、周期長さを短くすることによって、界面の数が増加し、全体の熱抵抗が増加することが主な原因として挙げられる。設定温度がデバイ温度以下であることより、ここでの結晶材料の界面による熱伝導が低下は、界面によるフォノン散乱によるものが主であると考えられる。さらに Δx を下げていくと、 $\Delta x = 2.3$ nm 付近で熱伝導率は最小値をとり、再び上昇することが見て取れる。周期長さが原子間距離に近づくと、12C 格子と 13C 格子は個々のフォノンスペクトルを持たず、界面での不連続性が弱くなり、界面でのフォノン散乱が減衰するのではないかと考えられる。

4. SWNT バンドルのシミュレーション

4.1 計算条件

シミュレーションセル内に長さ 5 nm の(5, 5)を六角柱状に配置した。なお、各 SWNT 間の距離は 0.32 nm としてシミュレーションを開始した。

まず、シミュレーションの開始から 190 ps の間は温度制御を行い系全体を 300 K に保持した。次の 10 ps で中央の SWNT のみを加熱した。加熱温度は 400 K ~ 1000 K の間 100K 刻みで設定した。その後温度制御を止めて、中央の SWNT (高温) と周囲の 6 本の SWNT (低温) の温度を観察した。

4.2 計算結果

Fig. 3 から分かるように、温度制御を停止した直後から、各 SWNT 間で熱の授受があり、数百 ps 程度で全体の温度が一定に落ち着いている。中央の SWNT と周囲の SWNT の温度差をとったところ、温度差の時間変化が下記の指数関数でよく近似されることがわかった。

$$T_{hot} - T_{cold} = T_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad \tau = 48.7[ps]$$

SWNT 程度のスケールでの伝熱は分子間の熱の授受と、分子

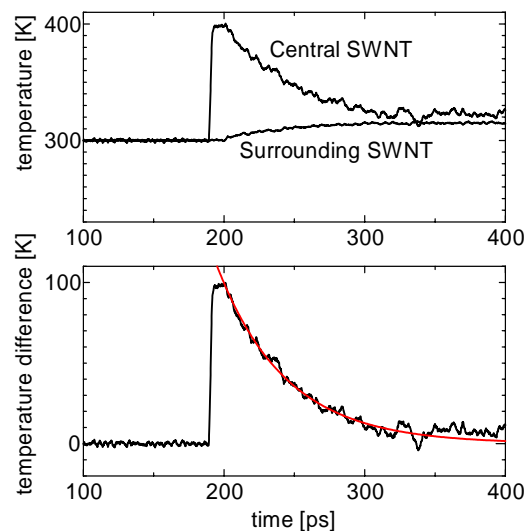


Fig. 3 The time history of the temperature of the central SWNT and the surrounding SWNTs (top). The temperature difference (bottom).

内の熱の授受に大きな差があるため、集中熱量法を用いて、伝熱特性を知ることができる。そこで集中熱量法の式

$$T_{hot} - T_{cold} = A \exp\left\{-\left(\frac{1}{\rho_{hot} c_{hot} V_{hot}} + \frac{1}{\rho_{cold} c_{cold} V_{cold}}\right) KSt\right\}$$

と比較することで、SWNT-SWNT 間の熱コンダクタンス K を算出したところ、 $K = 8.11$ [MW/m²K] と求められた。

また、中央の SWNT の加熱温度を 400 K ~ 1000 K の間 100 K 刻みで測定した結果 $K = 8.11 \sim 11.4$ [MW/m²K] の範囲に分布しており、SWNT-SWNT 間の熱コンダクタンスは約 10 [MW/m²K] 程度で、明確な温度依存性は認められなかった。

熱コンダクタンスに関しては、単一の SWNT の中で C12 で作られた SWNT と C13 で作られた SWNT を接続した際の接続面の熱コンダクタンスが報告されており(3)、105 [MW/m²K] 程度と見積もられている。それに比べると、SWNT-SWNT 間の熱コンダクタンスは非常に低いということが分かった。

5. まとめ

分子動力学を用いたシミュレーションにより、SWNT に同位体が混入した場合の熱伝導率、SWNT-SWNT 間の熱コンダクタンスを計算した。

同位体をランダムに混入した場合と、軸方向に層状に配置した場合について計算を行い、熱伝導率の混入同位体の構造への依存性を調べた。その結果、ランダム、周期的、どちらの構造も同程度の熱伝導率を抑える効果があることがわかった。後者に関しては、熱伝導率は周期長さ Δx に依存し、 $\Delta x = 2.3$ nm 付近で最小値を取ることが明らかになった。

SWNT-SWNT 間においては、10 [MW/m²K] 程度となることが分かった。これらの値は、SWNT の軸方向のコンダクタンスと比較して非常に小さい値であるため、SWNT の高い伝熱特性を期待して応用する際には、伝熱のボトルネックは SWNT と他の物質の間の界面に存在することになる。

参考文献

- (1) S. Iijima et al., Nature, 363 (1993), 603.
- (2) D. W. Brenner, Phys. Rev. B, 42 (1990), 9458.
- (3) Maruyama, Physica B, 323 (2002), 193.
- (4) S. Maruyama et al., Micro. Thermophys. Eng., 投稿中.
- (5) Huxtable et al., Appl. Phys. Lett. 80 (2002), 1737.