

# カーボンナノチューブと周囲材料の界面における熱輸送特性

Characteristics of thermal transport at interfaces between carbon nanotubes and surrounding materials

伝正 \*塩見 淳一郎 (東大院)  
伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Fredrik Carlborg (KTH)

Junichiro SHIOMI<sup>1</sup>, Fredrik CARLBORG<sup>2</sup>, Shigeo MARUYAMA<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Microsystem Technology Laboratory, KTH - Royal Institute of Technology, Stockholm, 100 44 Sweden

Thermal boundary conductance (TBC) between a single-walled carbon nanotube (SWNT) and a matrix of solid and liquid argon was investigated by performing classical molecular dynamics simulations. The SWNT-length effect on the TBC was confirmed to be absent for SWNT lengths from 2 to 50 nm. The heat transfer mechanism was studied in detail and lattice vibrational spectrum analyses provided evidence that the resonant coupling between the low frequency modes of the SWNT and the argon matrix is present both in solid and liquid argon cases. The heat transfer mechanism was qualitatively analyzed by calculating the time-dependent spectral temperature of the SWNT in different frequency regimes.

*Key Words* : carbon nanotube, thermal boundary conductance, molecular dynamics, composite

## 1. 緒言

単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT)に関する研究の発展により、様々な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、電子デバイス等において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。また、実験によってSWNTの高い熱伝導率が計測されており<sup>(1,2)</sup>、熱デバイスへの応用が期待される。

理想的なSWNTの界面を想定した系においては、フォノンの準弾道輸送<sup>(3,4)</sup>による優れた熱伝導特性が報告される一方、実際のデバイス環境においては、様々な界面での熱抵抗が律速因子となると考えられる。特に、近年盛んに研究が行われているSWNTを添加物とした複合材<sup>(5,6)</sup>応用においては、SWNTと周囲材料の間の界面熱コンダクタンス(TBC)が材料全体の熱伝導特性を決定する<sup>(7)</sup>。TBCに関する代表的な理論モデルとしては、Acoustic Mismatch ModelとDiffusive Mismatch Modelがあるが、それぞれフォノン散乱が弾性的な場合と拡散的な場合の極限を表現するモデルであるため、SWNTと周囲材料の界面の分子動力学(MD)に基づいた、TBCのメカニズムの検証が必要とされている。

MD法を用いた関連研究としては、Shenoginら<sup>(8)</sup>がオクタンに囲まれたSWNTに関してTBCの長さ依存性を議論したものが報告されている。しかし、TBCを決定するメカニズムに関しては未だに不明な点が多く、より詳細かつ多角的な検討が必要である。そこで本研究では、MDシミュレーションを用いてSWNTと周囲材料の間のTBCを定量的に評価し、振動スペクトル解析を適用することでそのメカニズムに迫る。周囲材料をLennard-Jones (LJ)ポテンシャルによって簡単に表現することによって、周囲物質の相やSWNT長(L)の影響を幅広く検証する。

## 2. 分子動力学法

Fig. 1に示すように、断面積が35×35 nmの計算セル(3次元周期境界条件)の中央に(5,5)SWNTを配置し、その周囲をArで充填した。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、熱伝導解析で実績のあるBrennerポテンシャル<sup>(9)</sup>を用いた。アルゴン間及びアルゴンと炭素の相互作用はLennard-Jonesポテンシャル( $\epsilon_{Ar-Ar}=10.33$

meV,  $\sigma_{Ar-Ar}=3.40\text{\AA}$ ,  $\epsilon_{Ar-C}=4.98$  meV,  $\sigma_{Ar-C}=3.38\text{\AA}$ )で表現した。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。平衡温度は固体の場合は40 K、液体Arの場合は120 Kとした。温度制御はVelocity Scaling法を用いて行った。

## 3. 界面熱コンダクタンスの長さ依存性

非定常分子動力学シミュレーションよりSWNT-Ar界面におけるTBCを見積もった。既報<sup>(10)</sup>と同様に、系全体が平衡に達した後、(5,5)SWNTを10 ps加熱し( $\Delta T=200$  K)、その後温度制御を止めて、NVE下でSWNT(高温)とAr(低温)の温度差の時間変化を指数関数でフィッティングし、集中熱容量法を用いてTBCを計算した。

幅広いSWNTの長さ範囲(20-500 nm)に対して求めたTBCの値をFig. 2に示す。Arが固体の場合と液体の場合のTBCはそれぞれ約2.4 MW/(m<sup>2</sup>K)と1.6 MW/(m<sup>2</sup>K)と求まり、いずれも長さに寄らず一定であることが見て取れる。このように、本研究ではShenoginら<sup>(8)</sup>によって観察された様なTBCの長さ依存性は観察されなかった。Shenoginら<sup>(8)</sup>によって報告されたTBCの長さ依存性は、SWNTと周囲物質の吸着層の振動スペクトルが重なる周波数領域のフォノンの状態密度がLに依存することに由来する。そのため、長さ依存性があってもLが非常に小さい範囲に限られる。長さ依存性が生じうる最大のLはSWNTのフォノンの最低周波数(零点振動は除く)と周囲物質の吸着層の最高周波数から見積もることができる。本系においては凡そ12 Åと計算され、今回検証したLより十分小さい。

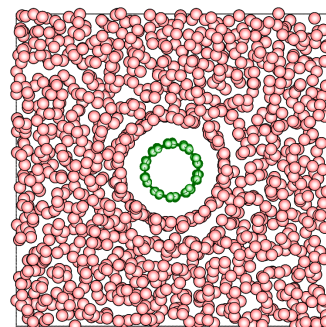


Fig. 1 Single-walled carbon nanotube in Lennard-Jones matrix (cross-section)

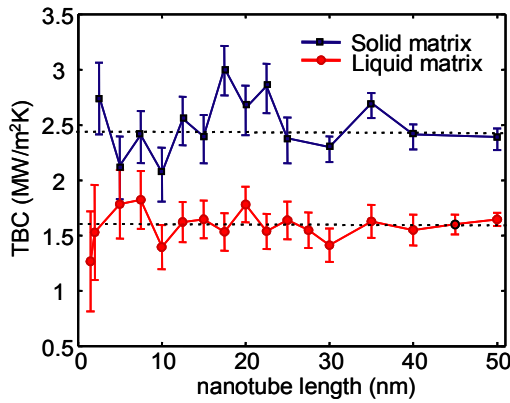


Fig. 2 TBC as a function of SWNT length.

#### 4. 界面熱コンダクタンスのメカニズム

格子振動モードに依存した界面でのエネルギー輸送を検証するため、振動スペクトル解析を行った。なお、ここでは周囲材料が液体の場合の結果を示すが、固体の場合においても解析結果に定性的な差異はない。

まず、SWNT が孤立している場合と、SWNT が Ar に囲まれている場合 (Fig. 1) に関して平衡 MD 計算を行い、分子の速度の自己相関関数をフーリエ変換することによって、それぞれの格子振動のエネルギースペクトル  $g_{eq}(f)$  を求めた。孤立 SWNT と母材中の SWNT のスペクトルを比較すると、Fig. 3 に示すように Ar 吸着層のエネルギーバンドと重なる低周波数領域において、SWNT のフォノンの選択的な減衰及び散乱が観察された。

さらに、過渡的な現象を追従するために、窓フーリエ変換によって非平衡状態の SWNT の時間依存エネルギースペクトル  $g_{neq}(f, t)$  を求めた。上述の平衡スペクトルの観察を基に、SWNT と Ar 吸着層のスペクトルが重なる低周波数領域と重ならない高周波数領域のエネルギーをスペクトル温度として定義し、以下のように計算した。

$$T_{low}^{sp}(t) = \frac{T_{eq}}{f_c} \int_0^{f_c} \frac{g_{neq}(f, t)}{g_{eq}(f)} df \quad (1)$$

$$T_{high}^{sp}(t) = \frac{T_{eq}}{f_{max} - f_c} \int_{f_c}^{f_{max}} \frac{g_{neq}(f, t)}{g_{eq}(f)} df \quad (2)$$

これによって、周波数領域別の運動エネルギーの緩和過程を定量的に評価することができる。つまり、SWNT と Ar 吸着層の振動スペクトルが重なる領域で弾性的に透過するエネルギーと、スペクトルの重なりに関係なく拡散的に輸送されるエネルギーを比較することが可能となる。

前節と同様に SWNT を 10 ps の間パルス加熱した際に得られたスペクトル温度の時系列を Fig. 4A に示す。また、Ar の温度との差として評価したものを Fig. 4B に示す。  $T_{low}^{sp}$  の方

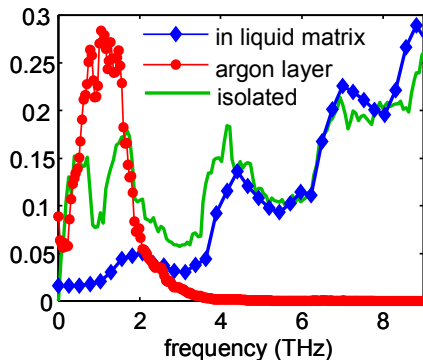


Fig. 3 The phonon energy density spectra of the 22.5 nm long (5,5) SWNT (isolated and submerged in the liquid Ar matrix), and the adsorbed argon layer.

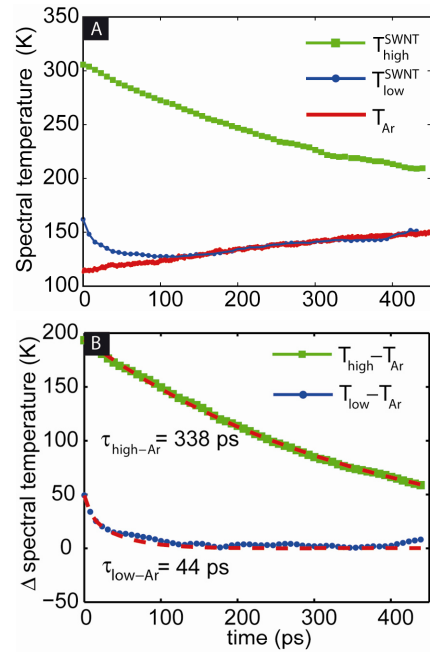


Fig. 4 Spectral temperatures in the low frequency region,  $T_{low}^{sp}$ , where the SWNT spectrum overlaps with the adsorbed argon layer, and in the high frequency region,  $T_{high}^{sp}$ , where no overlap occurs, compared to the kinetic temperature of the SWNT and the argon matrix.

が  $T_{high}^{sp}$  よりも凡そ 10 倍速くエネルギーが緩和する様子が観察できる。これは、弾性的なエネルギー透過が、拡散的なエネルギー輸送よりも速いためであると考えられる。ただし、低周波数領域のフォノンの状態数は高周波数領域のそれよりも非常に小さいので、輸送されるエネルギーの量は後者の方が圧倒的に大きい。従って、低周波数領域でのエネルギー輸送は、輸送速度は速いがエネルギー容量が小さいため、全体の TBC への寄与は小さい。

また、 $T_{low}^{sp}$  の速い緩和によって SWNT の低周波数と高周波数フォノン間で顕著な非平衡状態が生じる。Fig. 4B の時系列データが対数関数で良くフィッティングできていることと併せて考えると、高周波数域からの低周波数域へのエネルギー輸送が、界面でのエネルギー輸送と比較して非常に遅いことが示唆される。このことは、SWNT の長いフォノン寿命に関する議論<sup>(4)</sup>と一貫しており、周波数領域間のエネルギー輸送が、TBC のボトルネックとなり得ることを示唆している。

#### 5. まとめ

分子動力学法を用いて SWNT と周囲材料の界面における熱輸送特性を解析した。非定常シミュレーションにより、幅広い SWNT の長さ範囲 (20-500 nm) に対して TBC を計算し、TBC が長さに依存しないことを確認した。また、スペクトル解析によって、周波数領域ごとのエネルギー輸送を計算することで、周波数領域に依存したエネルギー緩和時間を求め、それらの TBC への寄与を明らかにした。

#### 参考文献

- (1) C. Yu, et al., *Nano Lett.* **5**, 1842 (2005).
- (2) E. Pop, et al., *Nano Lett.* **6**, 96 (2006).
- (3) S. Maruyama, *Physica B* **323**, 193 (2002).
- (4) J. Shiomi, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 2005 (2008).
- (4) M. J. Biercuk, et al., *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2767 (2002).
- (5) S. U. S. Choi, et al., *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2252 (2001).
- (6) S. T. Huxtable, et al., *Nature Materials* **2**, 731 (2003).
- (7) S. Shenogin, et al., *J. Appl. Phys.* **95**, 8136 (2004).
- (8) D. W. Brenner, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
- (9) S. Maruyama, et al., *J. Therm. Sci. and Tech.* **1**, 138 (2006).