

単層カーボンナノチューブの接合界面における界面熱抵抗 Thermal Boundary Resistance at Hetero-junction of Single-walled carbon nanotubes

○正 塩見 淳一郎 (東大)

正 丸山 茂夫 (東大)

Junichiro SHIOMI and Shigeo MARUYAMA,
The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

Thermal boundary resistance at hetero-junctions of single-walled carbon nanotubes is investigated by means of molecular dynamics simulations. As a representative case of hetero-junctions, we connect two nanotubes with same structure but with different mass. While one can deduce macroscopic properties of thermal boundary resistance by steady non-equilibrium molecular dynamics methods, in the current work, we examine the phenomenon from a microscopic point of view in terms of transmission, reflection and scattering of phonons. This was done by generating collective phonons by applying a local heat pulse to the nanotube and passing them through the junction. By using wavelet transformations, the transmission characteristics can be observed for each frequency component.

Key Words: Thermal Boundary Resistance, Carbon Nanotube, Molecular Dynamics Simulation

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs) は準一次元構造を有することより、高い熱伝導率が期待されている。実験によるSWNTの熱伝導の測定は極めて困難であるため、数値計算への期待は高く、これまでに数多くの計算結果が報告されている^(1,2)。一般的に、常温ではSWNTの熱伝導へのフォノンの寄与が電子のそれに比べて支配的であると考えられており、分子動力学 (MD) シミュレーションを用いるのに適した現象である。

従来のSWNTの熱伝導計算の多くは純粋なSWNTを対象として来たが、実際のSWNTは筒内に欠陥、接合界面、不純物などを含む可能性があるため、それらの影響を見積もることが応用上重要である。著者らはこれまでに、異なる同位体やカイラル構造を有する、直径が同程度の2つのSWNTを接合した界面において、温度分布が不連続になる界面熱抵抗 (Thermal Boundary Resistance, R_{TB}) が顕著になり得ることを、非平衡MDシミュレーションを用いて明らかにした。さらに、異なる同位体ナノチューブを交互に結合し超格子構造を作ることによって、有効熱伝導率が超格子構造の周期幅に依存し、ある周期幅で最小値を示すことを解明した⁽³⁾。

上述の熱抵抗解析では、SWNTに一定の温度勾配をかけ、測定される温度ジャンプと既知の熱流束より界面熱抵抗を計算した。一方、よりミクロ的な視点より、SWNTの R_{TB} を考えることもできる。その場合、 R_{TB} はそれぞれのフォノンの寄与を足し合わせることによって求められ、一般的に比熱 $C(f_j, T)$ 、フォノン群速度 $c_g(f_j)$ 、透過率 $a(f_j)$ の関数で表される。ここで、 f_j は j 番目のフォノン分岐の周波数を意味する。 C と c_g はフォノン状態密度、分散関係等がわかれば計算可能であることより、透過率 a が R_{TB} を予測する上で重要な物理量となる。

そこで本研究では、局所的パルス加熱によってフォノン群を励起する非定常計算を行うことによって、それぞれのフォノンの接合界面での透過、反射、散乱等に関する動力学を観察する。フォノンの接合界面での物理は通常の3次元材料では、界面粗度のスケール及び違方性に加え、境界での散乱等の影響も受けるため非常に複雑である。透過率を算出するいくつかのモデルが提唱されているが、その殆どが限られたケースにしか応用できない。一方、SWNTは準一次元構造を有することによってフォノンの散乱の自由

度が抑制される上、境界でのフォノン散乱が無視でき、さらに接合界面での粗度が原子間距離を同程度であることにより、ある程度の普遍性を持った透過率のモデルの構築が期待される。本研究ではその初期段階として、フォノンごとの透過率を計算する手法の確立を目指す。

2. 解析手法

2.1 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⁽⁴⁾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。Velocity Scaling法を用いて各原子の速度を制御することで初期温度に設定し、その後、温度制御を止め平衡状態を得た。本計算に用いたSWNTのカイラル指数は(5,5)、半径はおよそ0.7nmである。通常の¹²C-SWNTと、構造は全く同じだが質量を β 倍した¹³C-SWNTを直列に接合することにより接合界面を形成した。本研究では $\beta=13/12$ (¹³C同位体)と $\beta=2$ に関して計算を行った。後者は仮想的な系であるが、界面の影響がより顕著になるため、解析上有用である。接合されたSWNTの長さは約 $L=50$ nmで、SWNTの軸方向に周期境界条件を適用した。

2.2 局所パルス加熱による透過率計測

局所加熱によって励起したフォノン群の界面での挙動を観察する。パルス加熱は計算領域中央の m 個の単位セルを時間 Δt の間、温度 T_p のNose-Hoover熱浴⁽⁵⁾で加熱して与える。Nose-Hoover熱浴への系の応答の緩和時間は $\tau=4$ fsとした。加熱を行う際、格子振動成分のみを励起するために、加熱部とバルク両方の運動量 (並進成分) を保存した。SWNTに周期境界を課すため、計算系は無限長のSWNTの毎50 nmにパルス加熱を行うことに対応しているが、透過、反射等の現象が顕著である時間内では周期境界を通過するフォノンの影響は無視できる程度にSNWTの長さを決めている。現象をより顕著に観察できるように、フォノン平均自由行程を長くするためにSWNTのバルク温度は50 Kと室温より低く設定した。

3. 計算結果

3.1 実時空間プロット

計算結果の一例として、 $(m, \Delta t, \beta, T_p) = (6, 0.4 \text{ ps}, 2, 1000 \text{ K})$ の場合の等温線の時空間プロットで図1に示す。加熱領域より熱がチューブ軸方向(z)を周期境界に向かって伝わっていく様子が観察できる。温度はボルツマン分布を仮定して $T = m \sum_i v_i^2 / 3k_b$ と定義するが、非平衡熱伝導を扱うこと

より、これは近似に過ぎず、エネルギーを示す指標の一つとして考える。接合界面は $z=0$ (破線) に位置する。接合界面において、エネルギーの減衰が明確に観察できる。透過したエネルギーは筋状に又は波動的に伝播する。これは、一定の高い群速度を有するフォノン群が選択的に透過されていることを示唆している。一方、群速度の遅い成分は殆ど透過しない。これらより、透過率が強い周波数依存性を持つことが予測できる。

3.2 周波数解析

前述の通り、本来透過確率は周波数とフォノン分岐の両方に依存するが、ここでは簡単のために透過確率を $\alpha(f)$ とし、周波数への依存性のみを考える。周波数依存のエネルギー透過確率 $\alpha(f)$ を、界面を透過する前後のエネルギースペクトルの比によって定義すれば、 $\alpha(f)$ を求めることができる。ただし、バルクのSWNTが有限の温度を持つことにより、バルク領域でフォノン散乱が生じるため、スペクトルが時間的に変化する。よって、透過確率を求める際、時間依存のスペクトルを正確に計算する必要がある。

このような間欠的な現象に対して周波数解析を行う際、ウェーブレット解析が有効である。ここでは、マザーウェーブレットとして、Morlet waveletを用いて時間ウェーブレット変換を行った。全ての原子振動に対して、各振動成分の時間ウェーブレット変換を各10回行い、そのアンサンブル平均を行った。さらに、それらを単位セル内で平均することによって各 z 位置でのスペクトル $P(z, t, f)$ を求めた。3方向成分の内、最大のエネルギーを有した周方向成分に関して、図1と同じ場合についてウェーブレット変換を行った結果を図2に示す。加熱直後 ($t=0.01 \text{ ps}$) のスペクトルより、加熱によって幅広い周波数領域のエネルギーが励起されることがわかる。励起エネルギーはおおよそフォノン状態密度を反映して各周波数成分に分配される ($t=1.0 \text{ ps}$) 。

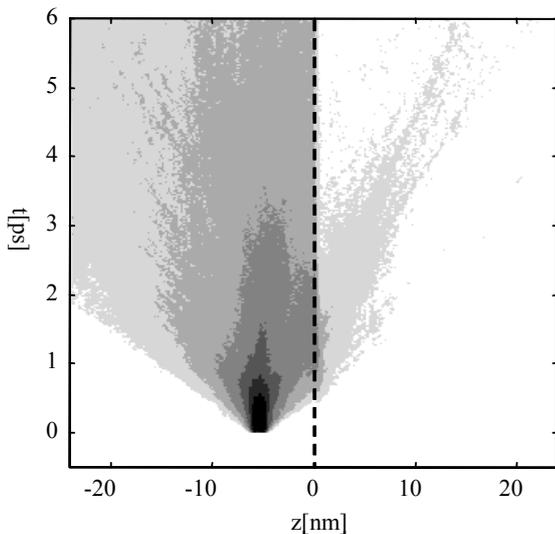


Fig. 1 Spatio-temporal contours of isotherms. Dotted line indicates the junction between ^{12}C -SWNT (left) and ^{126}C -SWNT (right). $\beta=2$.

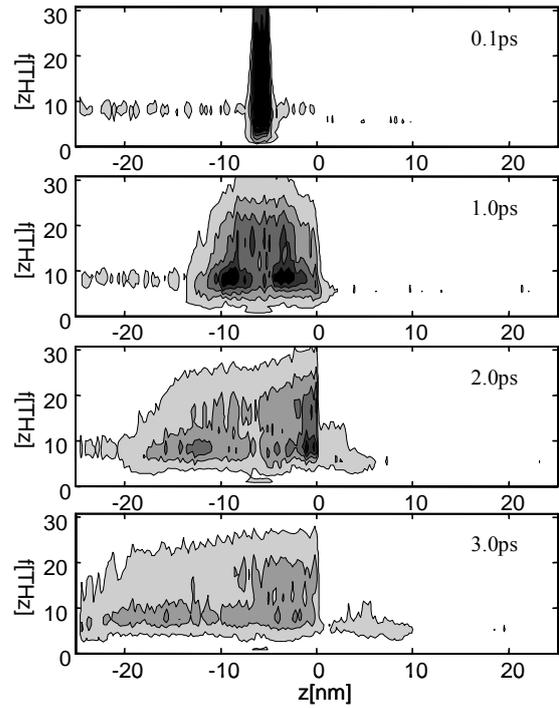


Fig. 2 Temporal sequence of the spectral temperature computed by wavelet transformations from radial velocity component. Subfigures denote the spectra at $t=0.1, 1.0, 2.0$ and 3.0 ps .

$t=1.0-3.0 \text{ ps}$ において、 $f=9 \text{ THz}$ 付近のエネルギーが移動する様子から明らかのように、透過したエネルギーは粒子の質量の違いによって周波数が $1/\beta^{0.5}$ 倍になる。その際に、周波数の変化は不連続的に起こらず、数nm程度の遷移領域が存在することがわかる。一方、 $t=2.0 \text{ ps}$ において、接合界面の左側のエネルギーが、界面のない場合と比べて著しく増加している様子より、界面でのフォノン反射の影響が見取れる。

4. まとめ

質量の異なる2つの単層カーボンナノチューブの接合界面における界面熱抵抗をミクロ的な視点より、分子動力学シミュレーションを用いて観察した。局所的なパルス加熱によりフォノン群を励起し、結合界面を透過させる定常計算により、接続界面でのフォノンの挙動を可視化し、各周波数成分への界面の影響を調べた。本研究では、有限のバルク温度を与えることにより、系はその温度応じた非線形効果を含む。従って、加熱温度、初期温度の両方を変化させながら、透過係数の非線形性の強度への依存性を求めることも可能である。ただし、界面の左右のスペクトルの比から $\alpha(f)$ を求める際、バルク領域でのフォノン散乱による周波数分布の時間依存性や、反射された成分の影響を注意深く取り扱う必要がある。

参考文献

- (1) Berber, S., Kwon, Y.-K. And Tomanek, D., Phys. Rev. Lett. **84** (2000), 4613
- (2) Maruyama, S., Micro. Thermophys. Eng. **7** (2003), 41.
- (3) Shiomi, J. and Maruyama, S., (to be submitted)
- (4) Brenner, D. W., Phys. Rev. B **42** (1990), 9458
- (5) Nose, J., J. Chem. Phys. **81** (1984), 511
- (6) Hoover, W. G., Phys. Rev. A **31** (1985), 1695.