

カーボンナノチューブの準弾道的熱伝導

Quasi-ballistic heat conduction of a carbon nanotube

伝正 *塩見 淳一郎 (東大院) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)

Junichiro SHIOMI, Shigeo MARUYAMA

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

We report a non-equilibrium molecular dynamics (MD) study on heat conduction of finite-length single-walled carbon nanotubes (SWNTs). The length-dependence of the thermal conductivity is quantified for a range of nanotube-lengths at room temperature. A gradual transition from nearly pure ballistic phonon transport to diffusive-ballistic phonon transport is captured in the length and diameter dependence of the thermal conductivity. Comparison of the length effects of SWNTs and nanographite ribbon with the same number of atoms clearly identifies variation in the profiles of length effect reflecting the difference in the density of states and intensity of phonon scattering. The diameter effect suggests suppression of nonlinear phonon scattering as the diameter is reduced

Key Words : carbon nanotube, molecular dynamics, thermal conductivity, phonon transport, nanographite ribbon

1. 緒言

近年の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、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さらなる発展の鍵を握る。

SWNTは擬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。近年、SWNTの合成技術及びMEMS技術の発展に伴い、実験による熱伝導率の測定がいくつか報告されているが^(1,2)、長さ依存性等の詳細を実験で計測することは非常に困難であることより、数値計算への期待は高い。

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、熱伝導は弾道的な様相を呈し、熱伝導率を用いて評価した場合、その値は材料の長さに依存する。SWNTの場合、室温下においてもフォノン平均自由行程が非常に長く、実用上の幅広いSWNT長において熱伝導率が長さに依存するため、その詳細の解明は工学上非常に重要である。Maruyama^(3,4)が非平衡分子動力学(MD)計算によってSWNT熱伝導の長さ依存性を示して以来、フォノン輸送方程式⁽⁵⁾やエネルギー透過モデル⁽⁶⁾等を用いて、弾道的熱伝導から拡散的熱伝導に渡るSWNTの準弾道的熱伝導が議論されている。

本研究では、非平衡古典MD法を用いて、マイクロメートル長に及ぶ幅広い長さ範囲においてSWNTの熱伝導率を計算することによって、準弾道的熱伝導の特性を検証し、フォノン動力学の観点より考察する。さらに、ナノグラファイト・リボン(Nanographite Ribbon, NGR)に関して同様の計算を行い、SWNTの計算結果と比較することによって、フォノン分散関係の準弾道的熱伝導特性への影響を検討する。

2. 計算手法

SWNT及びNGR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SWNTの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^(3,4,7)。Fig. 1に長さ L の(5, 5)SWNT及びそれと同数の炭素原子を有する(5, 5)NGR

を示す。NGRの x 軸方向には周期境界条件を課した。従って、NGRはSWNTを周方向の周期性を維持して広げたものと同等である。SWNT及びNGRの両端をファントム法^(3,4)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より、フーリエ則を用いて熱伝導率を求めた。その際、断面積としてSWNT束中の1本のSWNTの占有断面積、 $A = \pi bd$ を用いた。ここで、 d はチューブ直径、 $b = 0.34$ nmはチューブ間距離である^(3,4)。本研究においては、NGRとSWNTとの熱伝導率の比較を明確にするために、共通の A を用いた。

3. 計算結果

3.1. フォノン分散関係 Fig. 2にSWNT(a)及びNGR(b)のフォノン分散関係を示す。Fig. 2(a)とFig. 2(b)を比較すると、SWNTとNGRとでは、フォノンの分散関係が異なることが

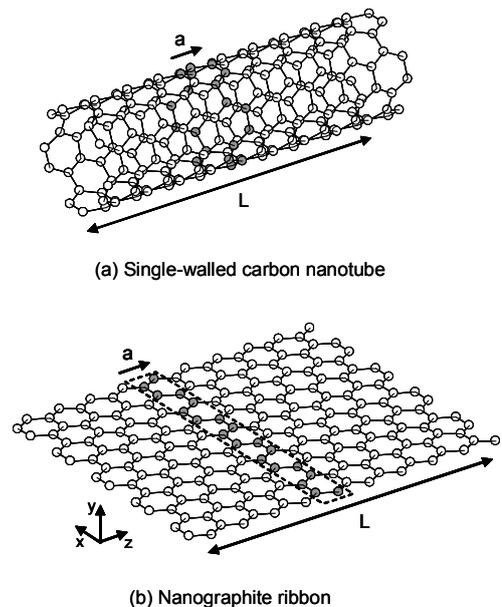


Fig. 1. Sketches of (a) a (5, 5) single-walled carbon nanotube (SWNT) and (b) corresponding (5, 5) nanographite ribbon (NGR) with lengths L . The colored atoms indicate the unit cells. The vector \mathbf{a} denotes the translation vector. A period boundary condition is applied in the x -direction for the NGR, which is essentially an unfolded SWNT.

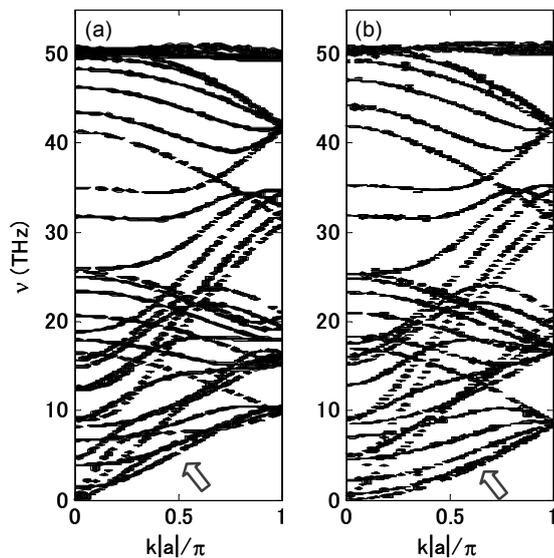


Fig. 2. Phonon dispersion relations of (a) a 25 nm-long (5, 5) single-walled carbon nanotube and (b) a nanographite ribbon. The dispersion relations were obtained by computing the energy density⁽⁷⁾. Softening of low energy phonons due to unfolding of SWNT is observed as indicated with the arrows.

わかる。図中の矢印で示すように、NGR の分散関係では、低周波数帯に位置する面外振動に由来するフォノン枝が湾曲する。従って、NGR のフォノン状態密度 (Phonon Density of States, PDOS) の分布は SWNT のそれに比べて低周波数側に偏る。

3.2. SWNT 熱伝導率の長さ依存性 非平衡 MD シミュレーションに用いて、SWNT の熱伝導率の長さ依存性を求めた結果、Fig. 3 に示すように、弾道的熱伝導から拡散性の比較的強い熱伝導への遷移過程が観測された。ナノチューブ長 $L=10$ nm 付近において、破線で示した $\lambda \propto L$ (熱コンダクタンス一定) に熱伝導率のプロファイルが漸近することから、熱伝導はおおよそ純粋な弾道性を示すと考えられる。室温下では幅広い光学フォノンが励起されることより、音響フォノンに限らず、光学フォノンも弾道的に振舞うと考えられる。また、熱伝導の拡散性が増加するに従い、勾配 $|\partial \kappa / \partial L|$ は $L=100$ nm 付近まで単調に減少し、その後、熱伝導率は凡そ L の指数関数で増加する傾向が観察された。

一方、NGR の熱伝導率の長さ依存性を評価したところ、SWNT の場合と同様に、弾道的熱伝導から拡散・弾道的熱伝導への遷移過程が観察された (Fig. 3)。SWNT と NGR の熱伝導率を比較すると、NGR の熱伝導率の方が大きく、その差が L の増加に伴って減少する傾向が見られた。弾道的熱伝導が支配的な領域における熱伝導率の差はフォノン分散関係の違いを反映している。フォノン状態が連続的に存在する無限長の物質においては、弾道的熱伝導は分散関係の形状には依存せず、フォノン枝の始点と終点のみによって決まることが知られているが⁽¹⁰⁾、フォノン状態が離散的に存在する有限長物質の場合、弾道的熱伝導は分散関係及び PDOS の違いに依存する。前述の通り、NGR の方が SWNT より低周波数帯のフォノン状態密度が高いため、NGR の方が SWNT よりも高い弾道的熱伝導を示すものと考えられる。また、 L の増加に伴い SWNT と NGR の熱伝導率の差が縮まる傾向は、フォノン枝形状の変化がフォノンの散乱特性にも影響を及ぼす可能性を示唆する。

3.3. SWNT 熱伝導率の直径依存性 2つの異なる直径を有する SWNT に関して、熱伝導率の長さ依存性を計算した結

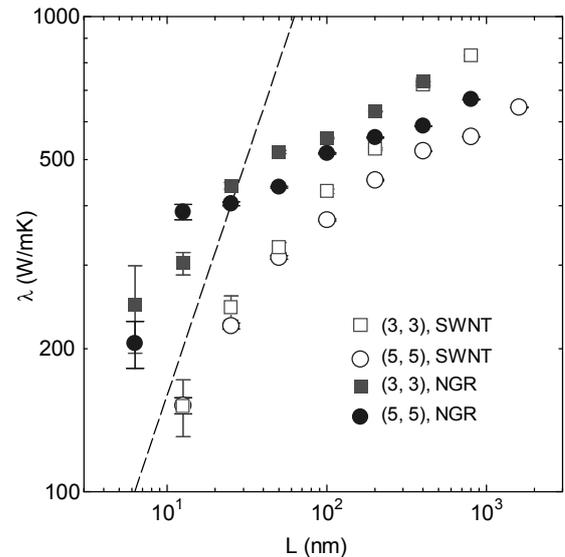


Fig. 3. Length dependences of thermal conductivity of SWNTs and NGRs. Profiles of SWNTs (NGRs) are shown for two different diameters (widths). Dashed line denotes $\lambda \propto L$ to indicate the slope in case of pure ballistic heat conduction. The error bars denote the fitting residuals.

果を Fig. 3 に示す。 $L < 100$ nm においては、(3,3)SWNT と (5,5)SWNT の熱伝導率には、違いがほとんど見られなかった。これは、この領域で弾道的熱伝導が支配的であることを示唆し、前節での考察と一致する。分散関係の直径への依存性を無視した場合、弾道的熱伝導はフォノンの数のみに依存する。本研究では断面積の定義として $A = \pi r d$ を用いているため、フォノン数は原子の数つまり断面積 A に比例する。従って、長さが同じ場合、 A でスケールされた熱伝導率は、 d に依存しない。一方、 $L > 100$ nm においては、(3,3)SWNT の熱伝導率が(5,5)SWNT のそれを上回り、その差は L とともに増加する傾向が得られた。これはフォノンの散乱強度又は頻度が、直径と共に増加することを示唆する。

4. まとめ

非平衡古典分子動力学シミュレーションを用いて、室温下における、有限長 SWNT の熱伝導率の長さ依存性を計算した。熱伝導率の長さに対する勾配より、弾道的熱伝導から拡散・弾道的熱伝導への遷移過程を捉えた。また、SWNT と NGR の熱伝導率の長さ依存性を比較することにより、フォノン状態密度の弾道的熱伝導及び拡散熱伝導への寄与を明らかにした。さらに、SWNT 熱伝導率の直径依存性を計算することで、フォノン散乱による拡散効果がナノチューブの直径と共に増加することを示した。

参考文献

- (1) C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li and A. Majumdar, Nano Lett. 5(2006), 1842.
- (2) E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson and H. Dai 6(2006), 96.
- (3) N. Mingo and D. A. Broido, Nano Lett., 5(2005), 1221.
- (4) J. Wang and J-S Wang, Appl. Phys. Lett. 88(2006), 111909.
- (5) S. Maruyama, Physica B, 323 (2002), 272.
- (6) S. Maruyama, Micro. Thermophys. Eng., 7(2003) 41.
- (7) J. Shiomi and S. Maruyama, Phys. Rev. B 73(2006), 205420.
- (8) W. Brenner, Phys. Rev. B, 42(1990), 9458.
- (9) Y. Yamaguchi, S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 286(1998), 336.
- (10) N. Mingo, D. A. Broido, Phys. Rev. Lett., 95(2005), 096105.