

令和 5 年 6 月 2 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K14661

研究課題名（和文）カーボンナノチューブの熱電特性マルチスケール解析

研究課題名（英文）Multiscale Analysis of Thermoelectric Properties of Carbon Nanotubes

研究代表者

大西 正人（Ohnishi, Masato）

東京大学・大学院工学系研究科・特任講師

研究者番号：30782560

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブ（CNT）はネットワーク構造として利用することで熱伝導率が低下し、高柔軟性の熱電材料として利用することができる。本研究ではCNTにフラーレンを内包させると周期約1nmの半径方向ひずみが発生し、CNTを構成する炭素原子が新しい周期に従って振動することが明らかになった。これはゾーンフォールディング効果と呼ばれ、原子振動の波動性を制御することにより熱伝導率を抑制する効果がある。この効果は熱電変換効率の向上だけでなく、光の干渉効果と同じような現象を原子振動でも観測できる可能性を示しており、フラーレン内包CNTを用いた新しい物理現象の観測も期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

IoT技術を支えるためには無数のセンサが必要になる。CNTのような高い柔軟性を持つ熱電変換材料は、人体や曲率を有する構造物への適用が期待される。本研究成果はCNTネットワークの熱電変換特性向上の設計指針を示しただけでなく、原子振動の波動性を制御するための新しい手法を示したものであり、工業的・科学的の両面で興味深い成果である。

研究成果の概要（英文）：A network structure of carbon nanotubes (CNTs) can be used as a flexible thermoelectric material because thermal conductivity decreases at CNT-CNT boundaries. In this study, it was revealed that when fullerenes are encapsulated within a CNT, a radial strain with a periodicity of approximately 1 nm is induced, and carbon atoms constituting the CNT vibrate according to the new periodicity. This phenomenon, known as the zone folding effect, has the effect of suppressing thermal conductivity by controlling the wave nature of atomic vibrations. This effect not only improves thermoelectric efficiency but also suggests the possibility of observing atomic vibrations exhibiting phenomena similar to optical interference effects. It is anticipated that the observation of new physical phenomena using fullerenes-encapsulated CNTs will be possible.

研究分野：熱工学

キーワード：カーボンナノチューブ 熱電変換 フォノン

1. 研究開始当初の背景

CNT ネットワークは低次元材料としての優れた電気特性（高電気伝導率とゼーベック係数）とナノ構造体として CNT 同士の接触部におけるフォノン散乱効果を兼ね揃えており、理想的なナノ構造熱電材料であるといえる。これまで実験的には、シート[1]や糸状[2]の CNT ネットワーク構造が提案されている他、CNT 外壁に対する分子修飾による CNT 接触部におけるフォノン散乱促進[3]やキャリアドーピング濃度の制御[4]が試みられている。理論的には理想状態における解析が多いが[5,6]、申請者は欠陥を含む単層 CNT の熱電特性解析を通し、CNT ネットワークの熱電特性評価には CNT 単体と CNT 同士の接触部の両方を考慮することが必要であることを明らかにした[Phys. Rev. B 95, 155405 (2017)]。また CNT の熱・電気輸送特性に及ぼす炭素層間相互作用の影響が従来の予想以上に大きく、CNT バンドル中の CNT の熱伝導率を約 1 桁低下させる[7]他、内包フラーレンとの相互作用により CNT の熱電特性が約 8 倍向上する[8]ことが明らかになっている。特に、内包フラーレンは外層 CNT に周期ひずみを発生させフォノン波動性を変調している可能性も示唆されており[8]、さらなる理論研究による影響解明が望まれる。また接触部においては、CNT の曲率の影響により熱・電子輸送特性が複雑に変化していると考えられる。CNT ネットワークの先駆的な研究としては、Volkov 等による CNT ネットワークの熱輸送解析が知られており[9]、電子輸送特性にも拡張することで熱電特性解析に応用することが期待される。

2. 研究の目的

先述のように、熱電変換材料としての CNT ネットワークの構造最適化には、CNT 単体や CNT 同士の接触部における輸送特性を解明する必要がある。特に本研究ではひずみによる熱・電子輸送特性制御に着目し、周期ひずみによる CNT 熱電特性向上メカニズムの解明を目指す。また、曲率を有する炭素層間における熱・電子輸送特性を明らかにすることで、低次元複合材における熱・電子輸送特性における理論体系を確立し、将来的には CNT ネットワーク熱電特性の解析と構造最適化を行う。このような一次元材料におけるマルチスケールの熱電特性解析の試みは初めてであり、これにより計算精度・スケールを両立した低次元材料ネットワークにおける準粒子輸送解析技術を確立する。

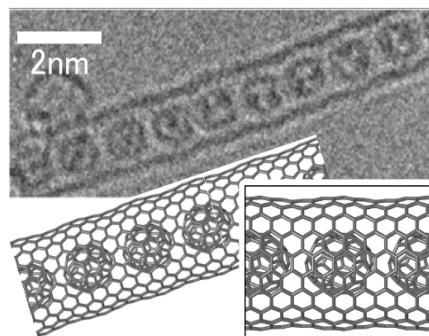


図1 フラーレン内包による CNT の周期的な半径方向ひずみ。

本研究では、図 1 に示すような内包 C₆₀ 分子に起因する周期ひずみの熱伝導特性変調効果に着目する。C₆₀ 内包 CNT は人工的なフォノン結晶とみなすことができ、内包分子の影響解明はフォノン結晶の可能性を広げ、将来的にはフォノンを用いた情報デバイスや熱絶縁体などへの応用も期待できる。また、ひずみを用いた熱・電子特性の制御技術（ひずみ工学）は既知の材料を用い未知の物性を発現することを可能にする。

CNT やグラフェンなどにおける層間相互作用がフォノン輸送に及ぼす影響は CNT 熱電ネットワークのみだけでなく、様々な熱機能性デバイスにおいて重要である。特に CNT 熱電ネットワークでは CNT-CNT 接合部においてフォノン散乱を促進する必要があるため、その部分における熱輸送現象を理解することが重要である。また、グラファイトとグラフェンの熱伝導率が同程度であるのに対して、CNT の熱伝導率はバンドルに含まれる CNT の数により 10 分の 1 程度に減少することからも、接触部がフォノン輸送に及ぼす影響は曲率にも依存しており、これらの現象を解明することで CNT 構造の熱輸送制御が期待される。そこで、本研究では CNT 接触部などの非周期構造に適用可能なフォノン輸送解析手法の確立を目指す。

3. 研究の方法

(a) C₆₀ フラーレン内包 CNT のフォノン特性解析

C₆₀ フラーレン内包が CNT のフォノン輸送特性に及ぼす影響を解明するために、分子動力学 (MD) 法を用いてフォノン特性を解析した。フォノン輸送解析には格子動力学法を用いることで、モード依存のフォノン特性（緩和時間やスペクトル熱伝導率）の解析が可能になるが、CNT のように原子変位が大きく摂動として扱えない可能性のあるソフト材料では、分子動力学による直接的な解析が有効である。

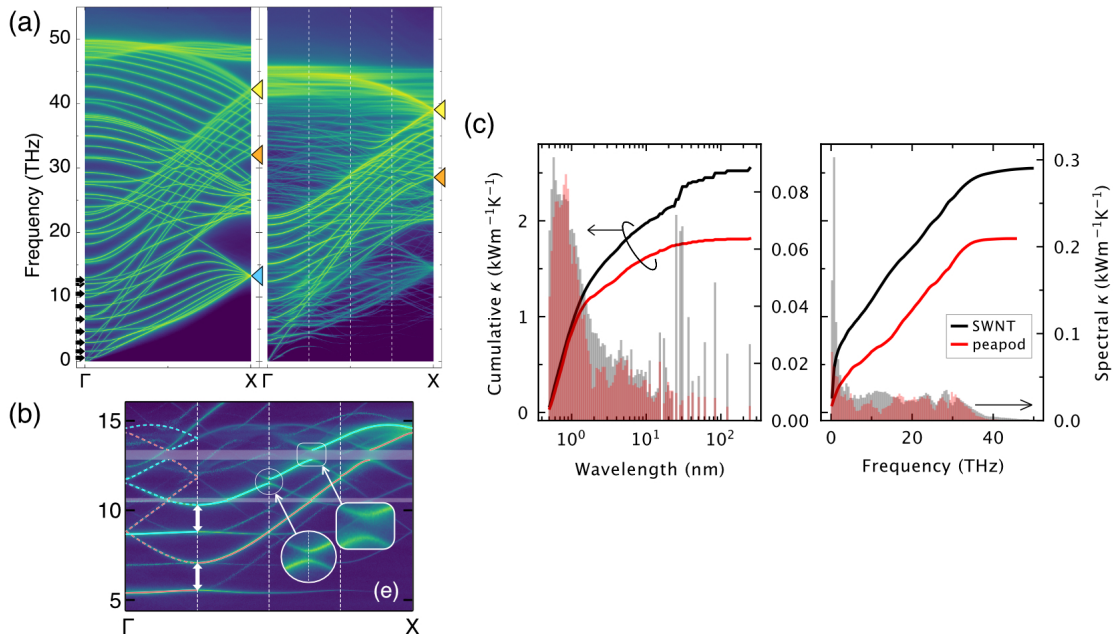


図2 C₆₀ フラーレン内包による CNT フォノン特性変化. (a) スペクトルエネルギー密度 (SED). (10, 10) 単層 CNT (左) とナノピーポッド (右) の解析結果. 矢印は周波数変化の顕著なフォノン分散を示している. (b) ナノピーポッドの半径方向の SED. 拡大図は対称性の高い波数におけるブラッグ干渉によるバンドギャップと青と赤で示したフォノンバンドのバンド混成によるバンドギャップを示している. (c) 単層 CNT (黒) とナノピーポッド (赤) の累積・スペクトル熱伝導率の波長 (左) と周波数 (右) 依存性.

内包分子に起因する周期ひずみの影響による熱伝導率低減メカニズムを明らかにするためにフォノン特性 (群速度や緩和時間) をスペクトル解析した. 図 1 に示すような構造を用意し, 原子速度の実空間・時間変化をフーリエ変換することで原子振動のスペクトル・エネルギー密度 (SED) を計算した. また, SED のピーク幅から緩和時間, ピーク位置から群速度を求め, CNT と C₆₀ 内包 CNT (ナノピーポッド) のフォノン特性を詳細に解析した. 本解析では, CNT ではフォノンの緩和時間が長く, また CNT とナノピーポッドのフォノン分散変化を議論する必要があるため, 波数・周波数のどちらの方向でも SED の高解像度が必要であった.

(b) 非周期構造におけるフォノン輸送特性解析

界面や不純物などの非周期構造におけるフォノン散乱解析には原子グリーン関数 (AGF) 法を用いた解析が有効である. 本手法では半無限に挟まれた局所構造におけるフォノン透過関数を解析可能である. 従来の AGF 法ではフォノン透過関数の周波数依存性を計算できたが, さらに S-matrix 法と組み合わせることでモード依存性も解析が可能となる [Phys. Rev. B 91, 174302 (2015)]. 本手法は, グラフェンなどの 2 次元材料において主に用いられてきたが, 本研究では, AGF+S-matrix 法を提案した Ong 教授との共同研究の中で 3 次元に拡張し, 3 次元材料の局所構造におけるフォノン輸送を解析する手法を確立した.

4. 研究成果

(a) C₆₀ フラーレン内包 CNT のフォノン特性解析

単層 CNT とナノピーポッドにおける SED を計算したところ図 2(a)のように, 明らかに CNT のフォノン分散が変調した. 例えば, 低周波領域における半径方向の SED では, 図 2(b)のようにフラレン内包による超格子構造に由来したフォノンバンドの折り返し (ゾーンフォールディング) が見られた. ゾーンフォールディング効果は, バンドギャップが発生することで群速度 (フォノン分散の傾き) が変化することが知られているが, 特に Γ 点に近い長波長フォノンでは強いフラットニング効果が見られた. また, バンドギャップは一般に議論されるような対称性の高い波数におけるブラッグ干渉由来のものだけでなく, ゾーンフォールディングによるバンド混成によっても発生することが明らかになった.

さらに, 計算した SED から緩和時間と群速度を抽出することで, 熱伝導率のモード依存性を解析した. その結果, 図 2(c)に示すように主に長波長領域 (左) と低周波域 (右) で熱伝導率が減少していることが定量的に明らかになった.

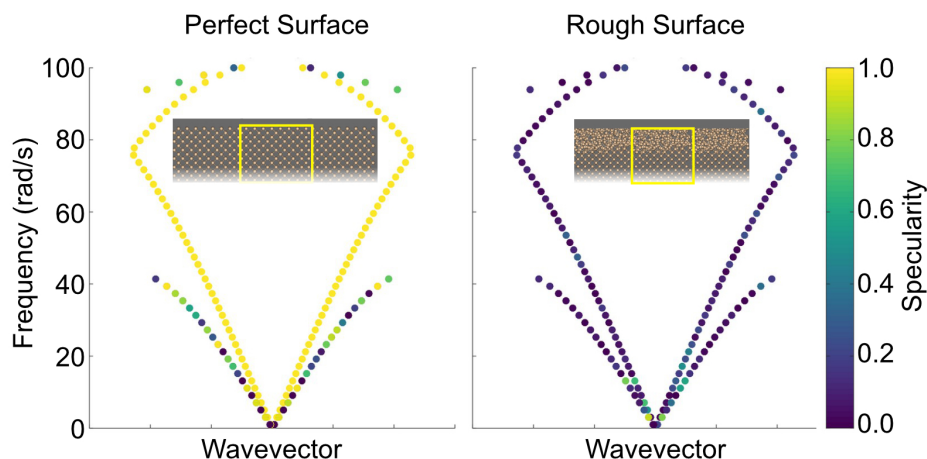


図3 原子グリーン関数と S-matrix 法を用いた解析例. シリコン表面におけるフォノン散乱鏡面性. 完全表面 (左) では鏡面性が高いが, 界面がアモルファス状 (右) になることで鏡面性が急減する.

これらの結果は, フラーレン内包により強いゾーンフォールディング効果が観測できることを示しており, 熱電変換特性の向上だけでなく, フォノンモード変調によるフォノンデバイスなどより高度なフォノン制御を可能にする材料としても利用できる可能性を示している.

(b) 非周期構造におけるフォノン輸送特性解析

本研究では任意の局所・非周期構造におけるフォノン輸送特性を解析可能な AGF+S-matrix 法を開発し, フォノン特性がよく知られているシリコン表面におけるフォノン散乱を解析した. その結果, 完全なシリコン表面においては縦音響 (LA) モードは鏡面散乱をするのに対して, 横音響 (TA) モードの散乱は鏡面性が低い場合があることが明らかになった. これは, 表面散乱後に入射波が複数のフォノンモードに分裂するためであるが, 分裂の有無が結晶の対称性に依存することが明らかになった. また, アモルファス状態の表面におけるフォノン散乱を解析したところ, 図 3(b)に示すようにほぼ鏡面性がなくなり, フォノン表面散乱が表面の結晶性に強く影響を受けることが確認された. 今後, 完全表面における結晶の対称性とフォノン分裂の関係, 表面の粗さが鏡面性に及ぼす影響をより詳細に解析する. また, 本手法を用いて, CNT-CNT やグラフェン-グラフェン間のフォノン透過を解析することで, カーボンナノ材料におけるフォノン輸送に及ぼす界面の影響を明らかにする.

参考文献

- [1] Y. Nakai et al., Appl. Phys. Express 7, 025103 (2014). [2] M. Ito et al., Journal of Materials Chemistry A 5, 12068 (2017). [3] M. Ito et al., Appl. Phys. Express 7, 065102 (2014). [4] T. Fukumaru et al., Sci. Rep. 5, 7951 (2015). [5] N. T. Hung et al., Phys. Rev. B 92, 165426 (2015). [6] K. Esfarjani et al., Phys. Rev. B 73, 085406 (2006). [7] Y. Feng et al., Appl. Phys. Lett. 112, 191904 (2018). [8] T. Kodama et al., Nat. Mater. 16, 892 (2017). [9] A. N. Volkov and L. V. Zhigilei, Phys. Rev. Lett. 104, 215902 (2010), J. Appl. Phys. 111, 053501 (2012).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Ohnishi and J. Shiomi	4. 巻 104
2. 論文標題 Strain-induced Band Modulation of Thermal Phonons in Carbon Nanotube	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 14306
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.104.014306	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Deng, J. Recatala-Gomez, M. Ohnishi, D.V. Maheshwar Repaka, P. Kumar, A. Suardi, A. Abutaha, I. Nandhakumar, K. Biswas, M. B. Sullivan, G. Wu, J. Shiomi, S-W. Yang, and K. Hippalgaonkar	4. 巻 8
2. 論文標題 Electronic Transport Descriptors for the Rapid Screening of Thermoelectric Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Horizons	6. 最初と最後の頁 2463-2474
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1MH00751C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 M. Ohnishi, T. Tadano, S. Tsuneyuki, and J. Shiomi	4. 巻 106
2. 論文標題 Anharmonic phonon renormalization and thermal transport in the type-I Ba8Ga16Sn30 clathrate from first principles	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 24303
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.106.024303	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Masato Ohnishi, Koji Fujimura, Takahiro Yamamoto, Hiroshi Shimizu, Kiyoshi Yamamoto, and Junichiro Shiomi
2. 発表標題 Improvement of Thermoelectric Efficiency of Si-based Clathrate
3. 学会等名 2021 Virtual MRS Spring Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大西正人, 山本貴博, 藤村幸司, 清水裕, 山本潔, 塩見淳一郎
2. 発表標題 シリコン基クラスレート化合物の熱電解析と性能向上
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大西正人, 寺嶋真伍, 山本貴博, 藤村幸司, 清水裕, 山本潔, 岩瀬英治, 塩見淳一郎
2. 発表標題 クラスレート化合物の切り紙構造熱電デバイスへの応用
3. 学会等名 第19回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masato Ohnishi
2. 発表標題 Strain Engineering for Electronics and Thermal Management in Carbon Nanomaterials
3. 学会等名 Youth Conference on Impurities and Defects in Semiconductors (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 森 孝雄, 塩見 淳一郎, 大西正人, 他	4. 発行年 2022年
2. 出版社 (株)シーエムシー・リサーチ	5. 総ページ数 214
3. 書名 計算科学を活用した熱電変換材料の研究開発動向: クラスター展開を用いた結晶構造予測	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
シンガポール	Institute of High Performance Computing			
米国	University of Alabama			