

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 25 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289041

研究課題名(和文) 弾道的熱輸送のその場観察とナノ流体応用

研究課題名(英文) In-situ measurement of ballistic thermal transport and its application

研究代表者

張 興 (Zhang, Xing)

九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・主任研究者

研究者番号：40236823

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：一次元的材料の熱物性を調べる手法としてRAMAN分光と通電加熱を併用した計測法を提案しカーボンファイバーの熱伝導率を測定した。さらに、同様の目的で適応範囲がより広いレーザーフラッシュRAMAN分光法を提案した。連続励起光と繰り返しパルス励起光による温度上昇を比較することで熱拡散率を得るもので、多層CNTの熱伝導率1500 W/(mK)を計測できた。この手法はグラフェンにも応用できることを理論上示した。材料中の欠陥が熱輸送へ与える影響については、ナノ熱線センサを用いてCNTおよびグラフェンについて調べたところ熱伝導率が欠陥部を除く試料長さに依存するという弾道的性質を得た。

研究成果の概要(英文)：A method for measuring thermal conductivity of an individual thin fibrous material is proposed and tested by using Raman spectroscopy and Joule heating. Another method named as laser flash Raman spectroscopy is also developed, where thermal diffusivity can be estimated by comparing the Raman signals of CW and pulsed heating. Thermal conductivity of a multi-walled carbon nanotube was obtained as 1500W/(mK). An analytical study was conducted to reveal the feasibility of this method for two dimensional nanomaterial, represented by graphene. Ballistic thermal transport was investigated by using nano thermal sensor and it was found that the thermal conductivity is dependent on the length of specimen.

研究分野：熱工学

キーワード：カーボンナノチューブ 熱物性 ラマン分光 グラフェン フォノン

1. 研究開始当初の背景

固体中の伝熱は一般的にはフーリエの式に従って材料固有の熱伝導率がわかれば熱流束を推定することができる。ところがナノスケールの寸法を有する材料(ナノ材料)の中にはこの法則が当てはまらないものがあることが近年わかってきた。その材料の代表がカーボンナノチューブ(CNT)であり、CNTの軸方向の熱伝導率はその長さによって変化することが理論的に予測されている。この現象は弾道的熱輸送すなわち熱キャリアの平均自由行程よりも短い距離における熱輸送において発現するものであるが、それを実験で明らかにすることは非常に難しい。

数少ない過去の実験的研究例の中でも、CNTの長さをサブミクロンオーダーで変化させることにより弾道的熱輸送を初めて実験的に捉えたという報告(Phys. Rev. Letts. 101, 075903(2008))は、優れた技術を用いて熱伝導率の長さ依存性を計測してはいるが、測温抵抗式の熱センサに試料を接触させて温度や熱流を計測するという手法であるために、接触抵抗の不確かさを排除することは出来ず、正確なデータとは言い難い。この2008年のPRL論文から数年経過した本研究開始時においてもナノスケール伝熱の特徴とも言える弾道的熱輸送の実証には誰も成功しておらず、これがCNTをフィラーとした場合の冷媒(ナノ流体)の熱伝導率を正しく評価できない大きな理由となっていた。

2. 研究の目的

本研究は弾道的熱輸送を実験的に捉えることを最大の目的とする。そのために、ナノ材料の熱コンダクタンスを正確に計測可能とする実験手法、特に顕微RAMAN分光法を用いた非接触型の計測システムを開発する。また、弾道的熱輸送が材料中の欠陥によってどのような影響を受けるかについての実験をナノ材料を用いて実施し、そのメカニズムを考察することも目的である。

3. 研究の方法

グラファイト系材料をRAMAN分光するといくつかピークとなる波数が現れるが、その中でもCNTで 1590cm^{-1} 付近に現れるGバンドのピークは温度が上がるにしたがって低周波数側にシフトすることが知られている。この性質を利用すれば顕微RAMAN分光によって局所的な温度計測を行うことができる。ところで、繊維状の導電性試料である幅のトレンチ上に懸架するよう設置して通電加熱すると図1に示したような2次関数型の温度分布が現れることが解析的に分かっている。一方で、顕微RAMANの励起光は試料を局所的に加熱することもできて、その試料の中心部を加熱すると直線的な山形の温度分布となる。この二つの加熱方法における中心温度をRAMAN分光法で計測して一致するように通電加熱を制御すれば励起光

が試料加熱に要したエネルギー、ひいては試料の光吸収率を同定することもできる。同時に解析解と比較して試料の熱伝導率も推定することができる。図2に示すように、シリコン基板に電子線描画装置とDRIE装置を用いて $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ の各幅のトレンチを設けた上で、CNTを転写してそれぞれの幅に相当する試料長さでの熱コンダクタンスの計測を行った。なお、RAMAN装置は堀場製作所製トリプルRAMAN分光装置T64000を用いた。

本研究は当初は上記定常計測法の開発を主眼としていたが、研究期間の途中で全く新しい熱物性計測法、レーザーフラッシュRAMAN分光法(図3)を発案した。これは、試料の通電加熱を必要とせず、完全にRAMAN分光だけで完結する手法であることから、適応範囲がより広く社会的インパクトがより大きいことが予想できる。そこで、その発案以後はレーザーフラッシュRAMAN分光法の開発に力点を移した。

また、弾道的熱輸送はフォノンの平均自由行程の長さが重要である。それは欠陥に強く影響されることから、本研究では敢えてCNTや単層グラフェンに集束イオンビーム(FEI製Versa3D)を照射して欠陥を与えた上で熱コンダクタンスがどのように変化するかについても調べた。(図4)

4. 研究成果

まず、RAMAN分光と通電加熱を併用した定常法を直径 $7.1\mu\text{m}$ のカーボンファイバーを試料として適用した。 10^{-4}Pa の真空中で -190°C から 120°C の範囲でGバンドの校正を行ったところ、約 1588cm^{-1} から 1583cm^{-1} へのピークシフトを確認し、校正直線の傾きとして $-0.0193\text{cm}^{-1}/\text{K}$ を得た(図5)。 1.472mm 、 1.908mm 、 2.196mm の三通りの長さの試料を準備して上記原理に従ってみかけの熱伝導率を 83.5 、 90.1 、 $99.7\text{W}/(\text{mK})$ と得ることができた。これらの違いは接触熱抵抗によるものであり、長い試料ほどその影響が小さくなっていることがわかる。なお、この手法を微細加工したシリコン基板上の単層CNTにも応用したが転写の技術が不十分なようで正確な熱伝導率は今のところ得られていないが、計測法自体は有用であると結論できた。

レーザーフラッシュRAMAN分光法については、連続励起光による試料の温度上昇と繰り返しパルス励起光による温度上昇を1次元的材料に関してそれぞれ解析的に求め、その二つの解析解を比較することで吸光率が不明であっても試料の熱拡散率が得られることを示した。この解析に従って、直径 $10\mu\text{m}$ 長さ 5.378mm のカーボンファイバーの一端をヒートシンクに固定して、同様のGバンドのシフトを校正した上で、熱拡散率を計測することに成功した。次に、多層CNTを $50\mu\text{m}$ 深さのトレンチ上に懸架して

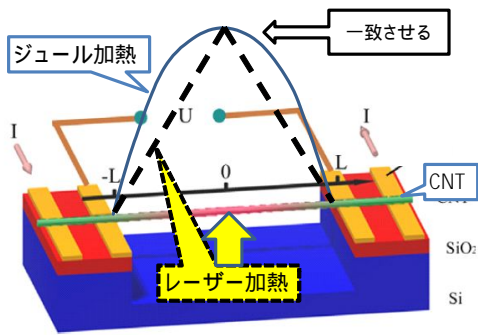


図1 RAMAN分光を用いた繊維状材料の熱伝導率および吸光率の計測手法の概略図

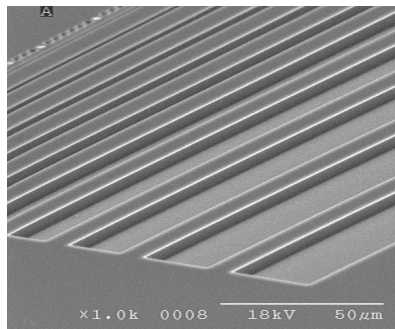


図2 シリコン基板に設けられた幅の異なるトレンチのSEM像

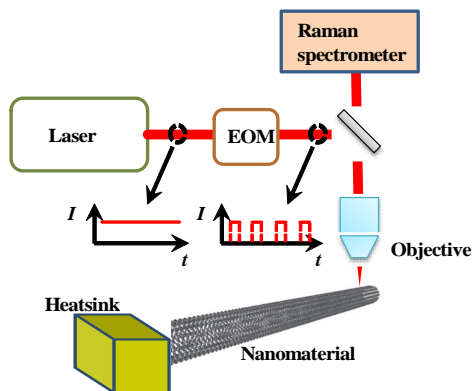


図3 レーザーフラッシュRAMAN分光法

本手法を適用したところ、15°C から 150°C の範囲での熱拡散率から換算した長さ 86 ミクロンの試料の熱伝導率は 1500 W/(mK)程度と得られた(図6)。ここで、励起用 CW レーザーは 2μs の周期で 100-200ns 幅のパルスへと変調されている。実際の計測にはその周期加熱を 300-400s 間計測して平均温度を求める。このように、レーザーフラッシュ RAMAN 分光法は CNT のようなナノ材料に応用できることを確認できた。また、このレーザーフラッシュ RAMAN 分光法は 1次元試料だけでなくグラフェンのような 2次元材料にも応用できることも理論上確認した。その解析において基板とグラフェンとの界面熱抵抗を計測できる可能性があることもわかった。

材料中の欠陥が弾道的熱輸送へ与える影

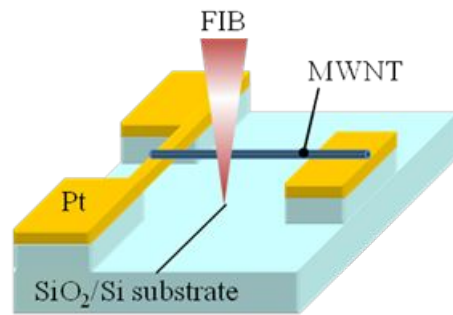


図4 ナノ熱線センサに取り付けられた多層CNTへのFIB照射の模式図

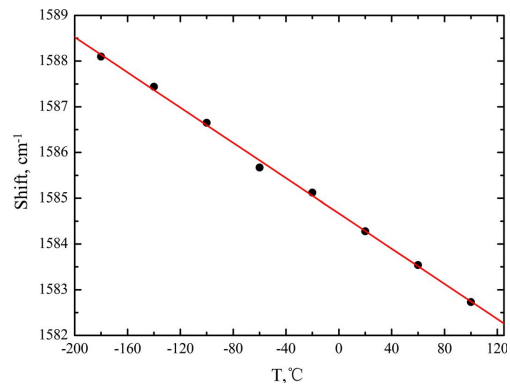


図5 カーボンファイバーのRAMAN分光におけるGバンド周波数の温度依存性

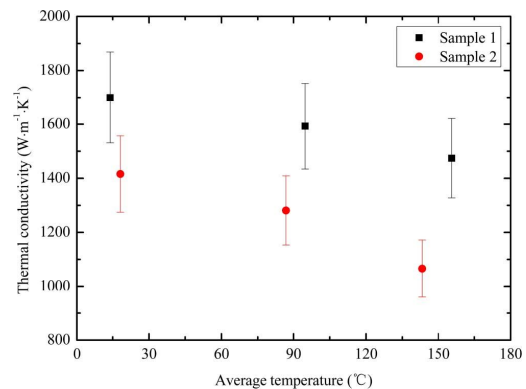


図6 レーザーフラッシュRAMAN分光法を用いて得られた多層CNTの熱伝導率

響については、白金薄膜製ナノ熱線センサとヒートシンクとの間に一本だけの多層CNTあるいは単層グラフェンを懸架した上で、集束イオンビームを局所的に照射してCNTの場合はアモルファス化、グラフェンの場合には孔状の欠陥を設けて、その有無による熱コンダクタンスの変化を調べた。双方の試料共に熱伝導率が欠陥部を除く試料長さに依存する結果、すなわち弾道的熱輸送を定量的に示すデータを得た。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計14件)

1. Ma Weigang, Miao Tingting, Zhang Xing, Takahashi Koji, Ikuta Tatsuya, Zhang Boping, Ge Zhenhua, A T-type method for characterization of the thermoelectric performance of an individual free-standing single crystal Bi₂S₃ nanowire, *Nanoscale* 8, 2704-2710, 2016, DOI: 10.1039/C5NR05946A

2. Wang Haidong, Kurata Kosaku, Fukunaga Takanobu, Takamatsu Hiroshi, Zhang Xing, Ikuta Tatsuya, Takahashi Koji, Nishiyama Takashi, Ago Hiroki, Takata Yasuyuki, In-situ measurement of the heat transport in defect-engineered free-standing single-layer graphene, *Scientific Reports* 6, 21823, 2016, DOI: 10.1038/srep21823

3. Li Qinyi, Ma Weigang, Zhang Xing, Laser flash Raman spectroscopy method for characterizing thermal diffusivity of supported 2D nanomaterials, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 95, 956-963, 2016, DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.12.065

4. 榑崎将弘, 生田竜也, 西山貴史, 高橋厚史, 集束イオンビーム照射を受けた多層カーボンナノチューブの熱伝導, 熱物性 29, 179-184, 2015

5. Wang Haidong, Kurata Kosaku, Fukunaga Takanobu, Takamatsu Hiroshi, Zhang Xing, Ikuta Tatsuya, Takahashi Koji, Nishiyama Takashi, Ago Hiroki, Takata Yasuyuki, A simple method for fabricating free-standing large area fluorinated single-layer graphene with size-tunable nanopores, *Carbon* 99, 564-570, 2016, DOI: 10.1016/j.carbon.2015.12.070

6. Ma Weigang, Miao Tingting, Zhang Xing, Kohno Masamichi, Takata Yasuyuki, Comprehensive study of thermal transport and coherent acoustic-phonon wave propagation in thin metal film-substrate by applying picosecond laser pump-probe method, *Journal of Physical Chemistry C* 119(9), 5152-5159, 2015, DOI: 10.1021/jp512735k

7. Liu Jinhui, Wang Haidong, Hu Yudong, Ma Weigang, Zhang Xing, Measurement of apparent thermal conductivity and laser absorptivity of individual carbon fibers, *International Journal of Thermophysics* 36(10), 2740-2747, 2015, DOI: 10.1007/s10765-015-1934-z

8. Hai-Dong Wang, Jinhui Liu, Xing Zhang, Wei Fei Ru-Fan, Raman measurement of heat transfer in suspended individual carbon

nanotube, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 15, 2939-2943, 2015, DOI: 10.1166/jnn.2015.9632

9. Qin-Yi Li, Koji Takahashi, Hiroki Ago, Xing Zhang, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Kenji Kawahara, Temperature dependent thermal conductivity of a suspended submicron graphene ribbon, *Journal of Applied Physics* 117, 65102, 2015, DOI: 10.1063/1.4907699

10. Jinhui Liu, Haidong Wang, Yudong Hu, Weigang Ma, Xing Zhang, Laser flash-Raman spectroscopy method for the measurement of the thermal properties of micro/nano wires, *Review of Scientific Instruments* 86, 14901, 2015, DOI: 10.1063/1.4904868

11. Qin-Yi Li, Xing Zhang, Yu-Dong Hu, Laser flash Raman spectroscopy method for thermophysical characterization of 2D nanomaterials, *Thermochimica Acta* 592, 67-72, 2014, DOI: 10.1016/j.tca.2014.08.011

12. Hiroyuki Hayashi, Koji Takahashi, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Yasuyuki Takata, Xing Zhang, Direct evaluation of ballistic phonon transport in a multi-walled carbon nanotube, *Applied Physics Letters* 104, 113112, 2014, DOI: 10.1063/1.4869470

13. QinYi Li, Xing Zhang, T-type Raman spectroscopy method for determining laser absorption, thermal conductivity and air heat transfer coefficient of micro/nano fibers, *Thermochimica Acta* 581, 26-31, 2014, DOI: 10.1016/j.tca.2014.01.023

14. QinYi Li, JinHui Liu, HaiDong Wang, Xing Zhang, Koji Takahashi, Optical absorptance measurement of an individual multiwall carbon nanotube using a T type thermal probe method, *Review of Scientific Instruments* 84, 104905, 2013, DOI: 10.1063/1.4824494

〔学会発表〕(計11件)

1. Zhang Xing, Characterization and mechanism of size effect on nanoscale thermal transport, *International Conference on Thermal Science and Technology(ICTST2015)* (招待講演), Oct.19-22, 2015, Dalian, China

2. Zhang Xing, Laser flash Raman spectroscopy method for thermophysical characterization of nanomaterials, 19th Symposium on

Thermophysical Properties (招待講演), Jun.21-26, 2015, Boulder, USA

3. Zhang Xing, Characterization and mechanism of size effect on nanoscale thermal transport, 5th International Symposium on Micro and Nano Technology (招待講演), May.18-20, 2015, Calgary, Canada

4. Weigang Ma, Xing Zhang, Keisuke Kubo, Masamichi Kohno, Yasuyuki Takata, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi, SERIES STUDY ON THE THERMAL TRANSPORT PROPERTIES OF NANOFILM BY APPLYING TRANSIENT THERMOREFLECTANCE METHOD, 15th International Heat Transfer Conference, Aug.10, 2014, Kyoto, Japan

5. Xing Zhang, Characterization and mechanism of size effect on nanoscale thermal transport, The 2nd International Conference on Phononics and Thermal Energy Science (PTES2014)(招待講演), May.28, 2014, Shanghai, China

6. 林 浩之, 榑崎 将弘, 高橋 厚史, 生田 竜也, 西山 貴史, 高田 保之, Xing Zhang, 集束イオンビームを用いたカーボンナノチューブのフォノン自由行程の制御, 第 51 回日本伝熱シンポジウム, May. 21-23, 2014, 浜松市

7. Xing Zhang, Size effects on thermophysical properties of nanomaterials, The International Heat Transfer Symposium Conference (IHTS2014)(招待講演), May.8, 2014, Beijing, China

8. Xing Zhang, Advances in study on thermophysical properties of nanoscale materials, 2013 International Workshop on Heat Transfer Advances for Energy Conservation and Pollution Control (招待講演), Oct.18-21, 2013, Xi'an, China

9. Xing Zhang, Progresses in measuring thermophysical properties of nanomaterials, 4th International Symposium on Micro and Nano Technology (招待講演), Oct. 8-12, 2013, Shanghai, China

10. Xing Zhang, Progresses in study on thermophysical properties of nanostructured materials, 10th Asian Thermophysical Properties Conference (招待講演), Sep.29-Oct.3, 2013, Jeju, Korea

11. Xing Zhang, Advances in study on thermophysical properties of nanostructured materials, 1st International Workshop and Conference on Phononics and Thermal Energy Science (招待講演), Sep.2-4, 2013, Shanghai,

China

6. 研究組織

(1) 研究代表者

張 興 (ZHANG XING)
九州大学・カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所・主任研究者
研究者番号: 40236823

(2) 研究分担者

高橋 厚史 (TAKAHASHI KOJI)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 10243924

(3) 研究分担者

高田 保之 (TAKATA YASUYUKI)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 70171444

(4) 研究分担者

迫田 直也 (SAKODA NAOYA)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 30532337