

欠陥を有するカーボンナノチューブの熱輸送特性

林, 浩之

<https://doi.org/10.15017/1441239>

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済



欠陥を有するカーボンナノチューブ の熱輸送特性

博士（工学） 学位論文

九州大学大学院 工学府航空宇宙工学専攻

林 浩之

平成 26 年 1 月

目次

第1章	序論	1
1.1	概要	1
1.2	カーボンナノチューブ (CNT) の熱輸送特性	2
1.2.1	初期の実験的研究と多層 CNT (MWNT) の異方性	2
1.2.2	直接通電による熱伝導率計測	4
1.2.3	ラマン分光による熱伝導率計測	4
1.2.4	長さ依存性	6
1.2.5	欠陥依存性	8
1.2.6	単層 CNT (SWNT) の分子構造とカイラリティ依存性	10
1.3	熱整流作用	13
1.4	グラフェンの熱輸送特性	15
1.5	研究目的	17
1.6	論文の構成	18
第2章	熱処理によって欠陥を導入した MWNT の熱輸送特性	19
2.1	概要	19
2.2	熱伝導率計測の原理	20
2.2.1	キャリブレーション	20
2.2.2	サンプルの計測	23
2.3	センサの作製方法	27
2.4	実験系	30
2.4.1	計測装置および装置の設定	30
2.4.2	熱起電力による計測誤差と対策	32
2.5	熱処理を行っていない MWNT の熱伝導率計測	35
2.5.1	キャリブレーション	35
2.5.2	MWNT の計測	39
2.6	熱酸化による欠陥の導入	43
2.6.1	熱処理の方法	43
2.6.2	加熱温度の決定	44
2.7	TEM 観察による欠陥の評価	46
2.8	熱伝導率の計測結果	51
2.9	考察	52
2.9.1	異方性を考慮した熱伝導シミュレーション	52

2.9.2	層間のギャップの影響	57
2.10	まとめ	59
第3章	集束イオンビームによって欠陥を導入した MWNT の熱輸送特性	60
3.1	概要	60
3.2	集束イオンビームによる欠陥の導入	61
3.2.1	照射条件	61
3.2.2	TEM 観察による欠陥の評価	62
3.3	実験系	66
3.4	熱伝導率の計測結果	67
3.5	考察	68
3.5.1	拡散的な熱伝導モデル	68
3.5.2	準弾道的な熱伝導モデル	71
3.5.3	異なる長さの MWNT が混在している場合	75
3.6	まとめ	78
第4章	欠陥の不均一分布による熱整流作用 に関する数値解析	79
4.1	概要	79
4.2	欠陥が不均一に分布した SWNT を対象とした解析	79
4.2.1	計算手法	79
4.2.2	計算結果	90
4.2.3	考察	92
4.3	一次元格子モデルを用いた解析	96
4.3.1	計算手法	97
4.3.3	計算結果	101
4.3.4	考察	102
4.4	まとめ	106
第5章	SWNT の熱伝導率計測手法の開発	107
5.1	概要	107
5.2	熱伝導率計測の原理	107
5.3	センサの製作方法	109
5.4	SWNT の合成およびブリッジ構造の実現	112
5.5	ラマン分光による SWNT の評価	114
5.5.1	原理	114
5.5.2	SWNT のラマンスペクトルの特徴	114
5.5.3	ラマン散乱の共鳴効果	115

5.5.4	分析結果	116
5.6	高解像度 SEM による SWNT の評価.....	120
5.7	SWNT の切断.....	122
5.8	実験系	124
5.9	実験結果	125
5.10	考察	127
5.11	まとめ	129
第 6 章	総括	130
Appendix	両端 open の MWNT の熱輸送特性の評価.....	132
参考文献	138
謝辞	150

List of figures

Figure 1.1 Graphene-based nanomaterials: SWNT and MWNT. [9].....	1
Figure 1.2 Anisotropy of thermal conductivity of MWNTs. [9].....	3
Figure 1.3 (a) Schematic view of heat conduction in a large-diameter MWNT. (b) Thermal conductivity dependence on diameter reported by Fujii et al. [16] and Yang et al. [17].....	3
Figure 1.4 Thermal conductivity of a shorter SWNT decreases due to phonon scattering at nanotube end.....	8
Figure 1.5 (a) Upper schematic shows a CNT with various-type defects. Lower schematic shows the representation of single vacancy, double vacancy, and Stone–Wales type defects. (b) Thermal conductivities of a SWNT are plotted as a function of defect concentration.[67].....	9
Figure 1.6 Illustration diagram of molecular structure of a SWNT.	10
Figure 1.7 The chirality and structure of SWNT. Illustration shows edge structure of (a) chirality (10,0), (b) chirality (5,5), and (c) chirality (4,6). [9]	11
Figure 1.8 (a) Schematic description of mass-deposited nanotube and (b) SEM image of a CNT after deposition of experimentally obtained solid state thermal rectifier. [84] (c) Schematic view of vacancy defect. (d) Calculation model of SWNT with vacancy defects only in half region of the SWNT.[86] Red arrows in (b) and (d) show direction where heat flows predominantly.....	14
Figure 2.1 Schematic view of heat conduction in (a) a pristine MWNT and (b) a MWNT with a defect which covers whole circumference of the MWNT. [76].....	19
Figure 2.2 Schematic views of T-type sensor (a) before nanotube attached and (b) after nanotube attached.	20
Figure 2.3 SEM image of Pt hotfilm suspended between heatsinks, recorded by tilting the sample 70°.	27
Figure 2.4 Schematics of fabrication process of a sensor.	29
Figure 2.5 Schematic of experimental setup.	31
Figure 2.6 Picture of a sensor chip on the metal plate with interconnections.	31
Figure 2.7 Schematic of condition where the thermoelectric power is generated.	33
Figure 2.8 Effect of offset voltage.....	33
Figure 2.9 Removing the offset voltage using current reversal method.	34
Figure 2.10 Comparison of normal and current reversal method of (a) volt-ampere characteristics and (b) resistance-power characteristics of hotfilm.....	34
Figure 2.11 Resistance-heating power characteristics of a hotfilm when temperature of heatsink	

is 300 K.	35
Figure 2.12 Resistance change divided by heating power $\Delta R/P$ of a hotfilm vs. temperature of heatsink T_0	37
Figure 2.13 Resistance under no heating condition $R(0)$ of a hotfilm vs. temperature of heatsink T_0	37
Figure 2.14 Temperature coefficient of resistance per unit resistance β of a hotfilm vs. temperature of heatsink T_0	38
Figure 2.15 Thermal conductivity of a hotfilm vs. temperature of heatsink.	38
Figure 2.16 SEM image of a T-type sensor with a suspended MWNT between a Pt hotfilm and a heatsink.	39
Figure 2.17 TEM image of a pristine MWNT.	40
Figure 2.18 Resistance-heating power characteristics of a hotfilm with MWNT (circle plots) and without MWNT (diamond plots) when temperature of heatsink is 300 K.	41
Figure 2.19 Resistance change divided by heating power $\Delta R/P$ of a hotfilm with MWNT (circle plots) and without MWNT (diamond plots) vs. temperature of heatsink T_0	42
Figure 2.20 Temperature coefficient of resistance per unit resistance β of a hotfilm with MWNT (circle plots) and without MWNT (diamond plots) vs. temperature of heatsink T_0	42
Figure 2.21 Schematics of heating treatment procedure.	43
Figure 2.22 SEM image of MWNTs on Si substrate before heat treatment.	45
Figure 2.23 SEM image of Si substrate after heat treatment at 500 °C.	45
Figure 2.24 TEM images of outer shell defects in MWNT. (a) Defect covers the whole circumference and (b) confined defect in which an area 50 nm × 50 nm of the outer shell is lost.	46
Figure 2.25 High magnification TEM images of outer shells of not-defective parts of (a) a MWNT after heat treatment (b) a MWNT without heat treatment.	47
Figure 2.26 Positions of defects are indicated in a SEM image of a MWNT on TEM grid. Red lines show positions of two large defects which covers the whole circumference of MWNT. TEM images show shape of defects. Scale bar in TEM images show 50 μm	48
Figure 2.27 Thermal conductivities of MWNT with whole circumferential defects (square plots), MWNT with only confined defects (triangle plots), pristine MWNT (circle plots).	51
Figure 2.28 Schematic of simulation procedure.	53
Figure 2.29 Schematic view of definition of the coordinate where the application surface of adiabatic boundary conditions is shown as thick line.	55
Figure 2.30 Temperature distribution obtained using $k_{in} = 1800 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ and $k_{out} = 0.05 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ from (a) model of pristine MWNT and (b) model of MWNT with whole circumference	

defects, respectively.	56
Figure 2.31 TEM images of a pristine MWNT (a) section showing normal structure of graphitic shells and (b) section showing gaps between shells. The dashed lines mark the inner diameter of the MWNT.	58
Figure 3.1 (a) Schematic showing the the Ga ⁺ ion beam irradiation experiment. (b) A SEM image of the thermal conductance test fixture, with a MWNT before FIB irradiation. The lines indicate FIB irradiation positions, with numbers denoting the <i>n</i> th irradiation. The 1st position is 1/2 way from the heat sink to the sensor. The 2nd and 3rd positions are 1/4 and 3/4 of the way, respectively. The 4th–7th positions are at 1/4 increments from 1/8 to 7/8, respectively. The 8th–15th positions are at 1/8 increments from 1/16 to 15/16, respectively. (c) SEM image of the FIB irradiation traces on the substrate.	60
Figure 3.2 Schematic view of the shape of the amorphous part with squares indicating the position where TEM images of Figure 3.3 (a), (b) and Figure 3.4 are obtained.	63
Figure 3.3 TEM images of the FIB-irradiated MWNT: (a) upper part of the MWNT irradiated directly and (b) lower part of the MWNT showing partially-remained structure of graphitic shells. These images were recorded by tilting the sample 70° toward the FIB irradiation direction.	64
Figure 3.4 TEM images of the FIB-irradiated MWNT obtained at the boundary of amorphization.	65
Figure 3.5 Schematic diagram of a cross-section of the amorphized MWNT.	65
Figure 3.6 Schematic of experimental setup in Versa 3D.	66
Figure 3.7 Picture of a sensor chip on Cu base with interconnections.	66
Figure 3.8 Measured thermal conductance at 300 K as a function of irradiation time. 0th irradiation indicates pristine MWNT before irradiated. Inset shows the temperature dependence of thermal conductance of pristine, 1st, 3rd, 7th, and 15th irradiated nanotubes at 260–320 K.	68
Figure 3.9 Schematic of thermal resistance change due to first irradiation on the assumption of diffusive thermal transport.	69
Figure 3.10 Thermal conductance measured (diamond plots) and calculated using the diffusive conduction model with $g_{defect}^{-1} = 0.00037$ K/nW (upper blue dotted line) and $g_{defect}^{-1} = 0.00095$ K/nW (lower red dotted line), at 300 K as a function of irradiation time.	70
Figure 3.11 Schematic of thermal resistance change due to first irradiation on the assumption of quasi ballistic thermal transport.	71
Figure 3.12 Thermal conductivity as a function of length l_n of equally-divided MWNTs calculated using g_{defect}^{-1} of 0, 0.00016, 0.00027, and 0.00034 K/nW are indicated by the	

diamond plots, solid line, dashed-dotted line, and dotted line, respectively.....	73
Figure 3.13 Schematic of three assumptions used to describe heat transfer phenomena when the different length of MWNT are connected.....	76
Figure 3.14 Measured thermal conductance with error bars (diamond plots), and conductance calculated from the first (solid), second (dotted), and third (dashed) assumptions.....	78
Figure 4.1 Simulation models of (5,5) SWNT: (a) to apply Langevin method and (b) to apply Nosé-Hoover method.	81
Figure 4.2 Schematic view of vacancy defect.....	81
Figure 4.3 Relative position of mass points.	83
Figure 4.4 Calculation of the temperature distribution in the axial direction of SWNT.....	86
Figure 4.5 Temperature distribution in SWNT axial direction of (a) model of Langevin method and (b) model of Nosé-Hoover method.	91
Figure 4.6 Phonon DOS: (a) case of heat flow from pristine part to defective part and (b) case of heat flow from defective part to the pristine part.....	95
Figure 4.7 Phonon DOS obtained from atoms near vacancy.	96
Figure 4.8 1D model for simulating the atoms near defects of SWNT.....	97
Figure 4.9 (a) Fluctuation of instantaneous heat flux averaged every 5×10^3 dimensionless time. (b) Temporal average of the dimensionless heat flux. Two dot-lines show $\pm 0.5\%$ of final value.	100
Figure 4.10 Temperature profile of 1D chain model using $k_R = 0.1$ (dashed line), 0.01 (solid line).....	101
Figure 4.11 Phonon spectra for $k_R = 0.1$, $ \Delta = 0.7$, and dimensionless temperature is 1. (a) shows phonon spectra for $\Delta > 0$. (b) shows phonon spectra for $\Delta < 0$	103
Figure 5.1 Temperature distribution in SWNT.....	107
Figure 5.2 Schematics of fabrication process of electrode with trench for four probe method.....	112
Figure 5.3 Procedure of synthesis of SWNTs on the four-terminal electrodes.....	113
Figure 5.4 Kataura plot.....	115
Figure 5.5 Raman signals of RBM mode obtained by using the 532nm-wavelength laser.	116
Figure 5.6 Kataura plot with the wavelength of the RBM mode obtained by using the 532 nm-wavelength laser light.	117
Figure 5.7 Raman signals of RBM mode obtained by using the 633nm-wavelength laser.	118
Figure 5.8 Kataura plot with the wavelength of the RBM mode obtained by using the 633 nm-wavelength laser light.	118
Figure 5.9 Raman signals of RBM mode obtained by using the 785-wavelength laser.	119
Figure 5.10 Kataura plot with the wavelength of the RBM mode obtained by using the 785 nm-wavelength laser light.	119

Figure 5.11 SEM images of SWNT suspended between electrode with (a) no tilt and (b) tilting sample (30°). The SWNT contacts with the substrate.....	120
Figure 5.12 SEM images of SWNT suspended between electrode with (a) no tilt and (b) tilting sample (30°). The SWNT does not contact with the substrate.....	121
Figure 5.13 SEM images of a SWNT (a) before cutting and (b) after cutting.....	122
Figure 5.14 Raman signal of G band and D band due to the laser light wavelength of 785nm obtained from (16,7) nanotube	123
Figure 5.15 (a) Schematic of experimental setup and circuit diagram. (b) Enlarged view of the substrate. (c) SEM image of SWNT suspended between electrodes.....	124
Figure 5.16 The current-voltage curve at each heat sink temperature	125
Figure 5.17 The resistance-heatingpower curve at each heat sink temperature.....	125
Figure 5.18Changes that appeared in each measurement to the resistance vs. heating power curve at the heat sink temperature 300K	126
Figure 5.19 Circuit diagram of four-probe method.....	127
Figure 5.20 Schematic view of SWNTs remain between voltage and current electrodes.	128
Figure 5.21 Circuit diagram contains current path between voltage and current electrodes. ...	128

List of Tables

Table 1.1 Thermal conductivities of individual carbon nanotubes at room temperature.	6
Table 1.2 Measured thermal conductivities of graphene at room temperature.	16
Table 2.1 Positions and dimensions of defects of two measured MWNTs.	49
Table 2.2 Characteristics of measured MWNTs.	50
Table 3.1 Conditions of the FIB irradiation.	61
Table 3.2 Thermal conductivity contribution of phonons with a certain free path range.	74
Table 4.1 Parameters of Brenner potential.	84
Table 4.2 Simulatin results of model (a) using Langevin method.	92
Table 4.3 Simulatin results of model (b) using Nosé-Hoover method.	92
Table 4.4 Obtained heat flow and calculated thermal rectification rates.	102

第1章 序論

1.1 概要

カーボンナノチューブ (carbon nanotube; CNT) は一層もしくは多層のグラフェンを繋ぎ目無く円筒状に丸めた構造を有し、一層の物を単層 CNT (single-walled carbon nanotube; SWNT), 多層の物を多層 CNT (multi-walled carbon nanotube; MWNT) と呼ぶ (Figure 1.1). 端が丸く閉じているか開いてグラフェンのエッジがむき出しになっているかで close end, open end と区別される[1]. SWNT の直径は 0.8 nm から太いもので 4 nm 程度, MWNT は 5 nm から 100 nm を超える程度で, 長さはそれぞれ 100 nm から数 cm の物まで存在する. したがって直径は nm オーダーでありながら長さはマクロなスケールに達し得る特異な材料である. さらに, 弾性係数は 1 TPa, 引張強度は 100 GPa で既存のあらゆるファイバーの 10 倍を超え[2], 熱伝導率は室温でダイヤモンドを超える 3500 W/m·K[3], 耐電流密度は 10^9 A/cm² (金や銅配線は 10^6 A/cm² 程度) に達し[4], 電子移動度も 100000 cm²/V·s を超えシリコンの 50 倍[5]であり, 優れた性質を有する. 近年では世界の CNT メーカーの年間生産力は数千 ton にも及び[6], CNT トランジスタを用いた計算機が Nature 誌に紹介される[7, 8]等, その工業的・学術的な関心は高まり続けている.

本章では, CNT の熱輸送特性を既存の研究成果と併せて解説した後, CNT の分子構造と電気的特性, 熱整流作用, グラフェンの熱的特性について概説し, 本論文の目的, 構成を述べる.

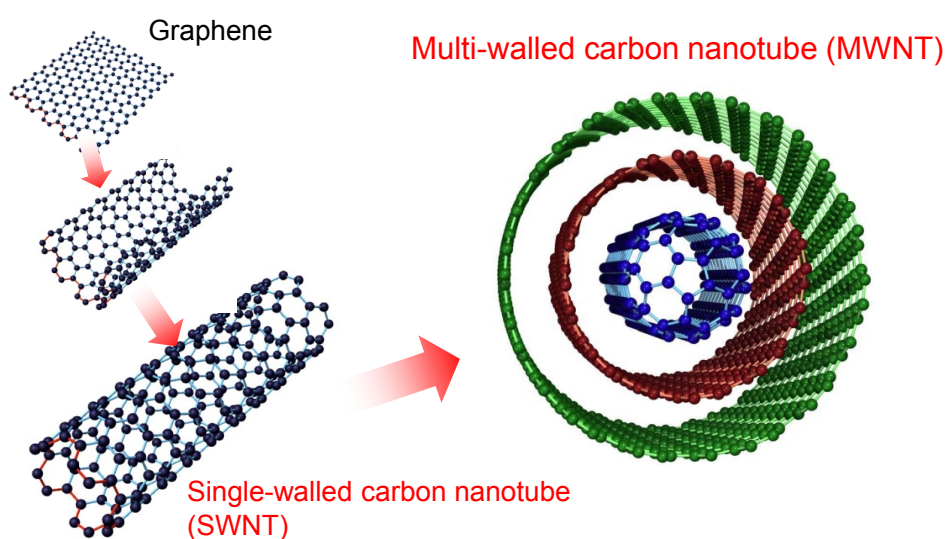


Figure 1.1 Graphene-based nanomaterials: SWNT and MWNT. [9]

1.2 カーボンナノチューブ（CNT）の熱輸送特性

CNT の高い熱伝導率は強力な sp^2 混成軌道による結合と繋ぎ目の無い分子構造のための長いフォノン平均自由行程（phonon mean free path; PMFP）に由来する。この高い熱伝導率のため電子機器や導線として利用した際の高い排熱効果，ポリマーや金属の複合材料のフィラー材として用いることで複合材料の熱伝導率や電流容量を向上させる[10]，thermal interface materials (TIMs)として電子機器とヒートシンク間の伝熱を促進させる[11, 12]などの利用が期待され熱輸送特性の解明が求められる。本節では既存の研究成果を紹介する。

1.2.1 初期の実験的研究と多層 CNT（MWNT）の異方性

SWNT マットを用いた最初期の計測では， $35 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と低い熱伝導率が得られている[13]。これは計測に用いた試料が複数の SWNT が寄り集まったマットであるためにナノチューブ-ナノチューブ間の接触熱抵抗の影響が大きく現れているためである。その後，ピエゾ駆動のマニピュレータ・走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope; SEM）・EBID（electron beam-induced deposition）[14]といったナノテクノロジーを組み合わせることで MWNT をハンドリングすることで，単一の MWNT の熱伝導率計測が行われた。Kim らは micro electro mechanical systems (MEMS) 技術によって梁で真空中に懸架された窒化ケイ素薄膜上に白金抵抗体をパターンニングしたものを一対作製し，その間に架橋した MWNT 内に発生した熱流を検知することで熱伝導率を計測した[15]。Fujii らもヒータ兼測温抵抗体として働く白金ホットフィルムを用いた T 型一体型センサを用いることで計測に成功している[16]。これらの単一の MWNT を用いた信頼性の高い計測によって直径 10 nm 程度の MWNT の熱伝導率は室温で $3000 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ にも及ぶということが明らかになった。

更に Fujii らはこの手法を用いて直径の異なる MWNT の熱伝導率を計測することで直径の大きな MWNT ほど熱伝導率が低くなることを示した。同様の傾向が Yang らによっても報告されている[17]。MWNT においては Figure 1.2 に示すように sp^2 結合による層内方向の高い熱伝導率と分子間力による層間方向の低い熱伝導率が複合している（熱伝導率の異方性）。さらに，Figure 1.3 (a)のように，計測の際にセンサやヒータと接しているのは MWNT の外層であるため，直径が大きいほど内層に熱が伝わらなくなる。そのため直径が大きいほど内層の熱輸送への寄与が小さくなり，熱伝導率の直径依存性が生じる (Figure 1.3 (b))。このように，熱伝導率の異方性は MWNT 全体の熱輸送量に大きく影響する[15–17]。しかしながら，この異方性に関して定量的なデータは未だ存在せず，CNT の熱輸送特性における未踏領域の 1 つと言える。

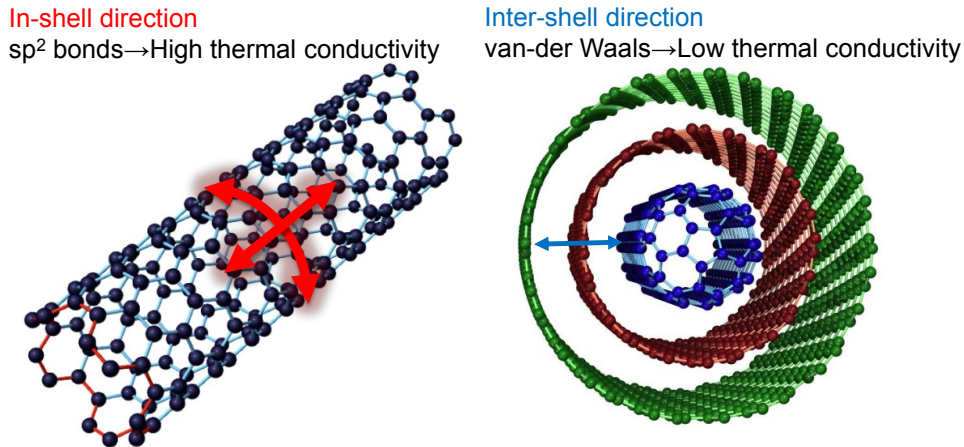


Figure 1.2 Anisotropy of thermal conductivity of MWNTs. [9]

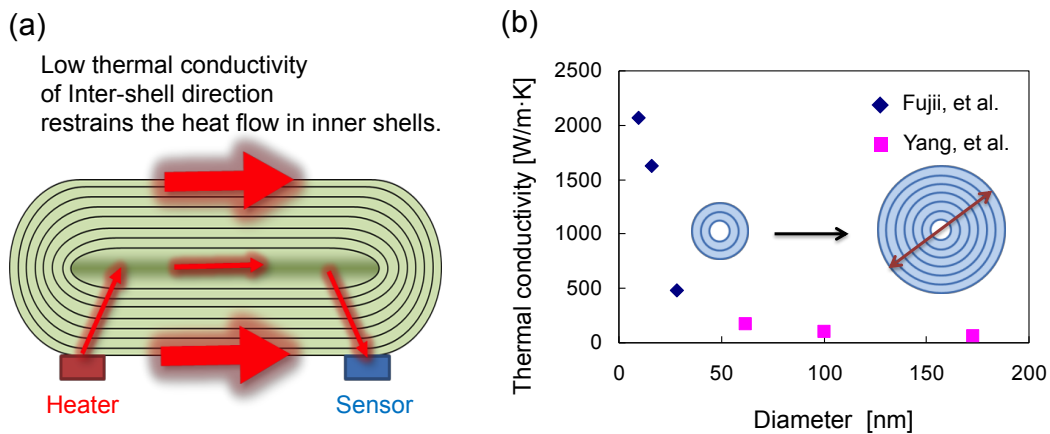


Figure 1.3 (a) Schematic view of heat conduction in a large-diameter MWNT. (b) Thermal conductivity dependence on diameter reported by Fujii et al. [16] and Yang et al. [17]

単一のSWNTを用いた最初の計測はYuら[18]によって[15]のデバイスを用いて行われた。SWNTのハンドリングは困難なため、この計測はSWNTを合成するCVD法[19]において合成の起点となる触媒をセンサ上に配置することでSWNTが2つのセンサ間に懸架するように合成し達成された。SWNTの熱伝導率として室温で2000 W/m·Kから10000 W/m·Kと得られている。値に幅があるのはSWNTの直径を1 nmから3 nmと仮定して熱伝導率を算出しているためである。その後、[15]のデバイスを透過型電子顕微鏡（transmission electron microscope; TEM）での観察が可能のように改良し、懸架されたSWNTをTEMで観察して直径を把握した上で計測することで、熱伝導率600 W/m·Kが報告されている[20]。

1.2.2 直接通電による熱伝導率計測

上記のように MEMS で製作した測温抵抗体を用いた方法では、試料を流れる熱流を直接計測することで多くの仮定を置くことなく熱伝導率を得ることが可能であるが、マイクロセンサ上にナノチューブを設置するには高度な技術を要する。より簡便な装置で計測可能な 3 オメガ法による計測も行われてきた。こちらも最初期においてはバンドル (MWNT) を用いた計測が行われ[21]、室温で $20 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 程度と低い熱伝導率を得られている。その後 Choi らによって単一の MWNT を用いた 2 端子法による計測[22]、2 端子法の接触電気抵抗による影響を排除した 4 端子法による計測[23]と続き、MWNT の熱伝導率として $300 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ から $800 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の値が得られている。また、これらの計測では電極間に交流電圧を印加することで MWNT を電極間に配置する誘電泳動法が用いられている[24]。

一方で、 μm オーダーの長さを持つ SWNT においては、光学フォノンのエネルギー 0.16 eV を超える電圧を印加するとフォノンモードに依存した電子-フォノン相互作用[25-27]によって高周波側のフォノンが選択的に放出されるためにフォノンモードの分布に非平衡が生じる。そのため格子温度の変化と電圧変化が関連しているという前提が必要な 3 オメガ法や直接通電加熱法をそのまま適用することはできない[28]。また、サブミクロンの短い SWNT においても電子の弾道的な輸送のために発熱が局所的に発生し通電を用いた方法は適用できない。しかし、実際に CNT を電子機器として利用する際に通電によってどのように熱が発生し放熱されるかは工学上重要である[29]。電流が印加された SWNT 内におけるフォノンの非平衡状態を説明するために電子とフォノンの相互作用に適用するモデルを開発した上で SWNT の電気特性を実験的に計測し、光学、音響フォノンのカップリングコンスタント、接触熱抵抗、接触電気抵抗といった幾つかのパラメータとともにフィッティングすることで熱伝導率を計測したものが Pop らの報告[3]である。これによると、SWNT の室温での熱伝導率は $3500 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ で室温を超える範囲では温度に反比例して減少する。

これら通電加熱による CNT の熱伝導特性に関する計測のほとんどは基板への熱散逸を考えなくて良いように電極間に懸架されて基板から浮いた試料を対象にしている。一方で、窒化ケイ素薄膜に接した状態の MWNT に通電し、electron thermal microscopy (EThM)[30]を用いて窒化ケイ素薄膜の温度分布を調べることで、MWNT 内を流れている電流が基板の格子振動と相互作用して基板を直接加熱し[31, 32]、効率的に排熱するという興味深い現象が Baloch ら[33, 34]によって報告されている。

1.2.3 ラマン分光による熱伝導率計測

上記のマイクロセンサを用いる方法や、通電加熱による方法では、計測結果に CNT とセンサや電極との間の接触熱抵抗の影響が含まれることが問題となる。そこで、ラマン分光

を用いることで SWNT のレーザーで加熱された部分の温度を求め、SWNT 自体の熱抵抗と SWNT とヒートシンクとの接触熱抵抗の比を計測する手法が開発された[35]. この手法によって接触熱抵抗のナノチューブ自体の熱抵抗に対する比が 0.02 倍から 17 倍と、大きなばらつきがあるものの計測されている. しかし[35]では、ナノチューブのレーザーのエネルギーの吸収量が不明であるため熱伝導率を定量的に決定することが出来ていない. [15]のデバイスと組み合わせることでレーザーの吸収量を把握できるよう改良されたものが SWNT バンドルに適用され、接触熱抵抗は得られていないものの、SWNT バンドルの熱伝導率は 118 W/m·K から 683 W/m·K と得られている.

ラマン分光による CNT の温度分布計測は通電加熱された SWNT にも適用され長さ 2 μm と 5 μm の試料を比べて短い試料の方が選択的なフォノンの励起がより発生することが明らかとなった[36]. ここまで紹介した計測はほとんどが数ミクロンの CNT を計測したものであったが、約 40 μm の比較的長い SWNT と MWNT を電極間に懸架し通電加熱したものをラマン分光により計測した Li ら[37]によると、それぞれ熱伝導率が 2400 W/m·K と 1400 W/m·K であり、この長さのナノチューブでは接触熱抵抗は、CNT 自体の熱抵抗に比べて無視できるほど小さいということが示された. ただし、Li ら[37]の計測では通電によるフォノンの選択的な励起に関しては議論されていない. また、ラマン分光による温度の分解能が 50 K から 100 K 程度であるため、通電加熱によって 100 K から 400 K 温度を上昇させる必要があり、熱伝導率の温度依存性といった詳細な情報を得ることは難しいと考えられる.

近年になって[15]のデバイスで直接熱流を計測する手法においても、デバイス間に架橋されている CNT の長さを変えながら計測を行うことで接触抵抗の影響を排除して CNT 自体の熱伝導率を求めるといった試みが Yang ら[38]によって成され、MWNT の熱伝導率として 200 W/m·K が得られている.

紹介した既報の計測結果をいくつかまとめると次のようになる (Table 1.1). SWNT に関しては計測に大きな誤差を含む Yu ら[18]の結果を除くと熱伝導率は最高で 3500 W/m·K である. 複数の理論研究によっても欠陥などの無い SWNT の熱伝導率は 2500~3500 W/m·K と予測されており [39, 40], 理想的には SWNT の熱伝導率は 3500 W/m·K ほどであると言える. また、MWNT に関しても最高で 3000 W/m·K と報告されており、SWNT と MWNT の理想的な熱伝導率は自然界最高の熱伝導率を有するダイヤモンド (最大で~2300 W/m·K) を超える. しかしながら、Table 1.1 に示すように実際の計測結果は報告によって一桁以上異なる. 計測誤差以外の、この差の原因として先に述べた熱輸送の異方性の他に長さ依存性、欠陥依存性、カイラリティ依存性が考えられる.

Table 1.1 Thermal conductivities of individual carbon nanotubes at room temperature.

Sample	Thermal conductivity [W/m·K]	Method	Reference
SWNT	2000–10000	Suspended microdevice	Yu et al. [18]
SWNT	3500	Electrical heating	Pop et al. [3]
SWNT	600	Suspended microdevice	Pettes et al. [20]
SWNT, MWNT	2400, 1400	Raman	Li et al. [37]
MWNT	3000	Suspended microdevice	Kim et al. [15]
MWNT	2900	T-type nanosensor	Fujii et al. [16]
MWNT	100	Suspended microdevice	Yang et al. [18]
MWNT	300–800	3 omega	Choi et al. [22, 23]
MWNT	200	Suspended microdevice	Yang et al. [38]

1.2.4 長さ依存性

固体において熱はフォノンや電子によって輸送され、半導体や絶縁体における熱の主なキャリアはフォノンである。固体中の熱流束 q'' は熱伝導のフーリエの法則により

$$q'' = -k \frac{dT}{dx} \quad (1-1)$$

と表され、温度勾配 dT/dx に対して物質固有の定数である熱伝導率 k を係数として比例する。一般的に、フォノンの気体分子運動論からフォノンによって運ばれる熱流束 q'' は

$$q'' = -\frac{1}{3} C v l_{PMFP} \frac{dT}{dx} \quad (1-2)$$

と表され、式(1-1)と比較すると熱伝導率は

$$k = \frac{1}{3} C v l_{PMFP} \quad (1-3)$$

となる[41]。ここで、 C はフォノンの比熱、 v はフォノンの平均速度、 l_{PMFP} はフォノンの平均自由行程（PMFP、フォノンが一度衝突してから次に衝突するまでの距離の平均値）であ

る。つまり、フォノンが主な熱エネルギーのキャリアである物質において熱伝導率 k は、 C , v , l_{PMFP} といった物質固有のフォノン特性によって決定される定数であり、フーリエの法則と一致する。この場合、フォノンは互いに衝突（フォノン-フォノン散乱）しながら物質中を拡散的に伝播する。これは物質の代表長さ L が PMFP よりも十分長い ($L \gg l_{PMFP}$) と成立し拡散的熱伝導と呼ばれる。一方、物質のサイズがナノスケールまで縮小して代表長さ L が PMFP 程度になると ($L \sim l_{PMFP}$)、一部の自由行程の長いフォノンは拡散することなく界面に達する。そして界面においてフォノンは散乱され（界面フォノン散乱）自由行程が制限されるため熱伝導率が減少しフーリエの法則に従わなくなる[42]。これを弾道的熱伝導、あるいは一部のフォノンが界面まで弾道的に伝播するため準弾道的熱伝導と呼ぶ。このように、代表長さが L の材料では L よりも長い自由行程を持つフォノンが界面の影響を受けて熱伝導への寄与が小さくなることと、速度や自由行程が分岐 p や波数 q によって異なるフォノンの特性を考慮して、

$$k_c(l_0) = \frac{1}{3} \sum_{p,q}^{l_{p,q} \leq l_0} C_{p,q} v_{p,q} l_{p,q} \quad (1-4)$$

のように表したものを累積熱伝導率(cumulative thermal conductivity)[43, 44]と呼ぶ。ここで $C_{p,q}$, $v_{p,q}$, $l_{p,q}$ はそれぞれ分岐 p , 波数 q を持つフォノンの比熱, 速度, 自由行程を表し, $k_c(l_0)$ は $l_{p,q} = 0$ から $l_{p,q} = l_0$ までの自由行程を持つフォノンの熱伝導率への寄与を足し合わせたものである。数値計算などで分岐 p や波数 q に依存したフォノンの特性を求めた上で $k_c(l_0 = L)$ を計算することで、自由行程が短く ($l_{p,q} \leq L$) 拡散的に伝播して界面の影響を受けないフォノンだけの熱伝導率への寄与を計算することができる。フォノンの特性と熱伝導率のサイズ依存性の関係を議論する上で重要な概念である。

一般的な材料の PMFP は 10–100 nm, 電子の平均自由行程 (EMFP) は 10 nm 程度であり [45], フォノンと電子の平均自由行程の違いを利用してシリコンを直径 50–100 nm 程度のナノワイヤ化することでフォノンの自由行程を制限し熱伝導率のみを低下させて熱電変換の性能を向上させる応用研究がなされている[46, 47]。このようにナノスケールになると物質の熱伝導率は多くの場合低下するが, SWNT は直径 1 nm であるにも関わらず 3500 W/m·K [3] と高い熱伝導率が示されている。これは SWNT がグラフェンシートの 2 次元構造をつなぎ目なくチューブ状に丸めた形状でありナノチューブの半径方向, 円周方向に境界が存在しない特異な分子構造を有するためである。一方, SWNT は長手方向に対してはミクロンオーダーの長さにおいて全長が小さくなるほど熱伝導率が減少する長さ依存性を示すことが実験的[48], 理論的[49–51]に報告されている。これは Figure 1.4 のように, ナノチューブの両端で長い自由行程を持つフォノンが散乱されるためである。

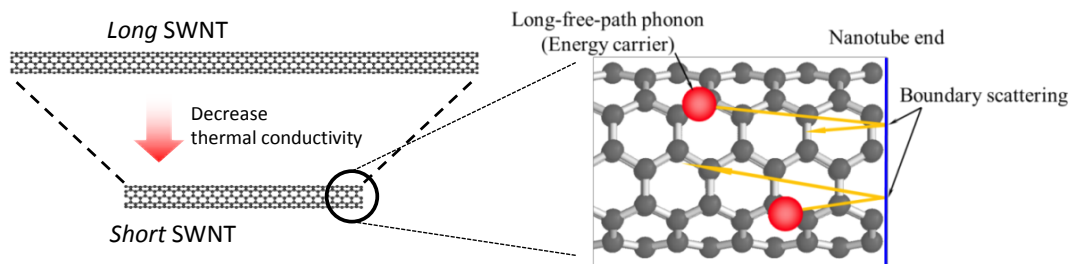


Figure 1.4 Thermal conductivity of a shorter SWNT decreases due to phonon scattering at nanotube end.

SWNT はミクロンサイズのデバイスとして用いられると想定されるため、長さ依存性は工業上も重要である。しかしながら、SWNT の長さ依存性を実験的に計測することは容易ではなく、理論モデルによる検討が先行している。既存の実験的研究[48]に関しては、基板に接している SWNT に通電し 3 オメガ法によって熱伝導率を計測しており基板への熱散逸の量が不明であるため大きな不確かさとなり、先述の通電によるフォノンの選択的な放出の影響を考慮していないため信頼性にコメントが付いている[28]。つまり、多くの理論的研究のモデルの信頼性を確認するための実験的なデータが存在せず、SWNT の長さ依存性は十分に解明されているとは言えない。一方、MWNT は SWNT に比べて多くの原子を扱う必要が有るため数値計算による解析は少ない。実験において長さ $0.5 \mu\text{m}$ 以下[52]と $3.7 \mu\text{m}$ から $7 \mu\text{m}$ の範囲[53]で熱伝導率の長さ依存性を示すということが報告されているが、その傾向を詳細に検討するには至っていない。式(1-4)に示すようにフォノンは分岐や波数によって自由行程や熱伝導への寄与が異なる。今後は単に長さ依存性を示すことを計測するのではなく、どの程度の自由行程を持つフォノンがどの程度熱伝導に寄与しているのかを信頼性の高い計測によって評価することが求められる。

1.2.5 欠陥依存性

CNT を初めとする炭素系材料は合成法や後処理によって結晶に含まれる欠陥や不純物の量などの質が異なることが知られており、欠陥の影響は実用上避けては通れない問題である。例えば単結晶のダイヤモンドは不純物である窒素やホウ素などの含有量によって分類され、最も不純物の少ない IIa 型は室温で熱伝導率 $2300 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ 、不純物の多い I 型では $895 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と大きく熱伝導率が異なる[54]。熱伝導率に影響を与えるのはこのような原子オーダーの欠陥だけではない。結晶の不規則性が大きくなり粒状結晶が集まった多結晶ダイヤモンドと呼ばれる状態になると 1.2.4 節の準弾道的熱伝導の効果と界面熱抵抗により熱伝導率は減少し $1\text{--}550 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [55–60]となり、値に大きなばらつきが生じる。この熱伝導率の結晶粒径への依存性を議論することで定量的に結晶の不連続性と多結晶ダイヤモンドの熱伝

導率が関係付けられている。カーボンファイバーやダイヤモンドライクカーボン (diamond-like carbon; DLC) についても結晶度の指標となるラマンスペクトルの D バンドや電気伝導率と熱伝導率を関連付ける努力がなされている[61–63]。他にも結晶格子の同位体置換の熱伝導率に対する影響がグラフェン[64]と炭素系材料ではないが同じナノチューブである boron nitride nanotubes (BNNT) [65]に関して実験的に調査されている。

CNT に関しては結晶構造と熱伝導率の関係に関する報告は少ない。SWNT に関して、全粒子の内 1%の空孔欠陥によって 80%熱伝導率が減少するなど欠陥が大きく熱伝導率を減少させることが複数の数値計算[66, 67]によって示されている (Figure 1.5) もの、実験的な計測はされていない。MWNT は扱うべき粒子数が多くなるため数値計算は適用されていない。また、TEM 内で 120 keV の電子線を照射することでナノチューブに欠陥が生じるため[68]熱伝導率が最大 39%減少することが実験的に報告されているが欠陥量と熱伝導率変化の定量的な議論には至っていない[20]。一方で電子線を SWNT に照射することによる電気特性の変化[69]、集束イオンビーム (focused ion beam; FIB) の照射による MWNT の結晶構造や電気特性変化[70]、FIB による SWNT の電気特性変化[71]など、電子線やイオンビームを照射することで CNT の構造を変化させ、電気特性への影響を調べた例は多く存在する。しかしながら、これら手法を単一の CNT へ適用して熱的特性を計測した例は少なく[20]、それ以外はナノチューブマットに FIB を適用する[72]などバルクの報告である。

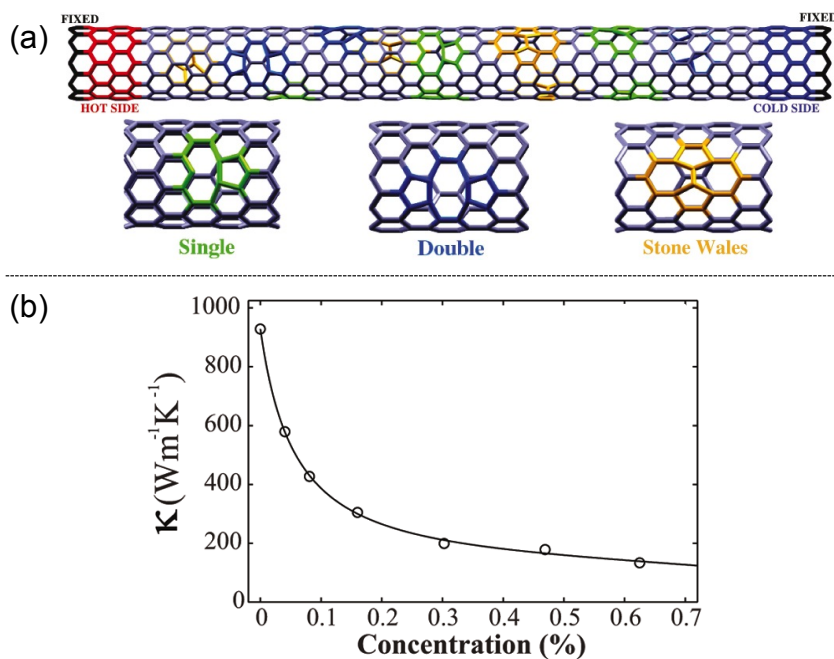


Figure 1.5 (a) Upper schematic shows a CNT with various-type defects. Lower schematic shows the representation of single vacancy, double vacancy, and Stone–Wales type defects. (b) Thermal conductivities of a SWNT are plotted as a function of defect concentration.[67]

1.2.6 単層 CNT (SWNT) の分子構造とカイラリティ依存性

SWNT の分子構造は, グラフェン構造をどのように取り出すかで異なる (Figure 1.6) [73].

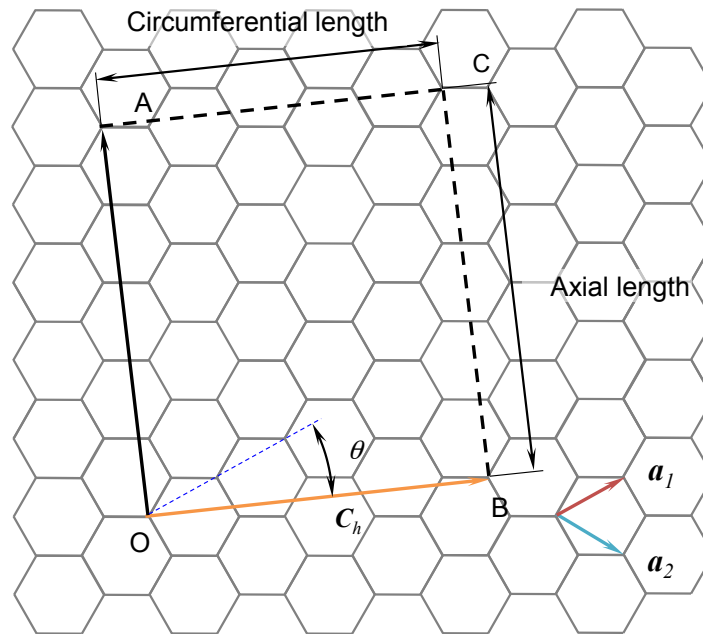


Figure 1.6 Illustration diagram of molecular structure of a SWNT.

この構造は図中の O から A に向かうベクトルと O から B へ向かうベクトルによって決定され, O と B, A と C をつなげることで 1 つの SWNT 分子が出来る. O から A へ向かうベクトルが SWNT の全長を決定する. O から B に向かうベクトル C_h は SWNT の断面の形状を決定し, カイラルベクトルと呼ばれる.

カイラルベクトル C_h は二次元六方格子の基本並進ベクトル a_1, a_2 を用いて

$$C_h = na_1 + ma_2 \equiv (n, m) \quad (1-5)$$

で表され, (n, m) をカイラリティと定義する. ここで n と m は整数で次式を満たす.

$$0 \leq m \leq n \quad (1-6)$$

カイラリティが決定すれば, SWNT の断面が決定し, 円周長 P と直径 d , C_h と a_1 のなす角であるカイラル角 θ はそれぞれ

$$P = C_h = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1-7)$$

$$d = \frac{P}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + m^2 + nm}}{\pi} \quad (1-8)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad \left(0 \leq |\theta| \leq \frac{\pi}{6}\right) \quad (1-9)$$

から求めることができる。ただし $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2|$ であり、原子間距離の $\sqrt{3}$ 倍である。ここで、

$$m = 0 \quad (1-10)$$

の場合、SWNT をジグザグ型であると言い、

$$m = n \quad (1-11)$$

となる場合はアームチェア型と呼ぶ。いずれにも該当しない場合はカイラル型と呼ぶ (Figure 1.7)。

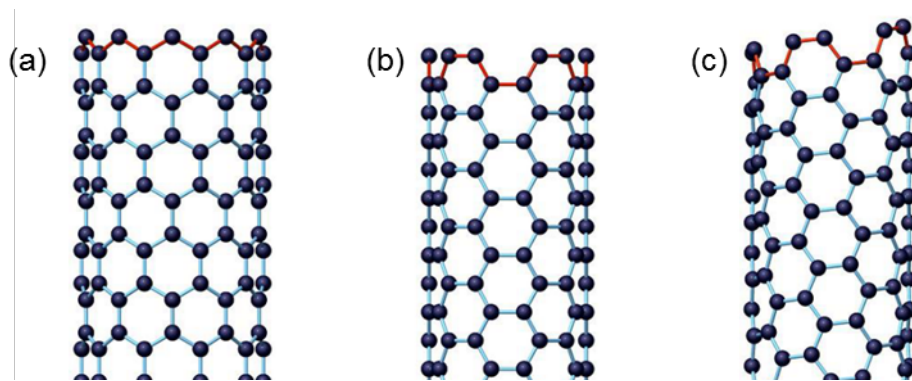


Figure 1.7 The chirality and structure of SWNT. Illustration shows edge structure of (a) chirality (10,0), (b) chirality (5,5), and (c) chirality (4,6). [9]

このカイラリティによって電子構造が変化することもCNTの特筆すべき性質である。カイラリティ(n, m)が

$$n - m = 3q \quad (q = 1, 2, 3, \dots) \quad (1-12)$$

を満たすとき、SWNTの電子構造は金属的となり、満たさないとき半導体的となる[74].

SWNTのカイラリティの熱輸送特性への影響は数値計算によって調査されている. 熱伝導に関しては、カイラリティの影響はチューブの欠陥密度などに比べ小さく[75], 低温においてのみジグザグ型の熱伝導率が高い[76]ことが予測されているが、実験的知見は少ない[20]. また、SWNTの熱伝導率計測に関しては直径の不確かさが大きな誤差要因となる[15]が、カイラリティを把握した上で計測を行えば厳密な直径を求めることができるので誤差の小さな計測が可能となる.

1.3 熱整流作用

熱流の「向き」を電子回路のダイオードのように制御することを熱整流，熱整流を行う素子のことを熱ダイオードという．熱整流の最初のモデルは一次元格子を用いて Terraneo らによって提案された[77]．Terraneo らは，非調和な on-site ポテンシャルである Morse ポテンシャルを持つ格子を 3 つ結合し，左右の格子の非調和性を弱く，中央の格子の非調和性を強く設定することで完全な熱ダイオードではないものの熱流の方向によって熱コンダクタンスが変化する効果(本論文ではこれを熱整流作用と定義する)が得られることを示した．さらに Li らはやはり非調和な on-site ポテンシャルを持つ Frenkel-Kontorova(FK)格子と原子間のポテンシャルに非調和性を有する FPU- β 格子を調和バネで接続したモデルを考案し，熱流方向によって熱コンダクタンスが 100 倍以上異なる，より完全な熱整流作用を実現した[78, 79]．熱流の向きによって熱コンダクタンスが変化するの各領域のフォノンの状態密度(density of states; DOS)の違い（ミスマッチ）の大きさが熱流方向によって変化し，このミスマッチが大きいほど界面における熱抵抗が大きくなるためである．このようにミスマッチが大きいほど熱抵抗となる効果はフォノンフィルタリングと呼ばれる[80]．多くの場合，非調和性を持つ格子のフォノン DOS はポテンシャルの非調和性に起因する温度依存性を示す．上記のモデルでは非調和性を持つポテンシャルのパラメータを調節することで，ある熱流方向では各領域のフォノン DOS が良く一致し逆の熱流方向ではフォノン DOS が大きく異なるように温度依存性を制御している．結果，熱整流作用が発生する．この熱ダイオードを応用することで，熱トランジスタ[81]，熱ロジックゲート[82]，さらには熱メモリ[83]などの提案がなされている．

モデル計算が先行していた熱整流の分野であるが，初めて熱整流作用を実現した論文が 2006 年に Science 誌にて紹介された[84]．この論文において，Chang らは EBID によって MWNT または BNNT の片側半分程度の領域に $C_9H_{16}Pt$ を堆積することで平均質量の勾配を作り出している (Figure 1.8 (a), (b))．この試料に発生する熱流を[15]のデバイスを用いて計測することで，平均質量の大きいほうから小さいほうへ熱流が流れる場合の熱コンダクタンスがその逆よりも最大で 7%大きくなる熱整流作用が報告されている．ただし，この熱整流作用の物理的要因は明らかになってはいない．実験では，振動の透過および反射が，質量の大きいほうから小さいほうへ伝わる場合とその逆の場合で異なることが熱整流作用の原因であると説明されている．Yang らも一次元格子を用いたシミュレーションによって質量勾配を持つ系で実験と同じ方向の熱流が優位となる熱整流作用が発生することを示している[85]．しかしながら，実験における熱伝導の本質は質量勾配を持つ一次元格子とは異なる．なぜなら実験における堆積物はアモルファスであり，ナノチューブに弱い分子間力を作用するのみで，ナノチューブの格子に堆積物の原子が置換しているとも考えにくく，堆積物の熱輸送への影響はほとんどないと考えられるためである．

他の考えうる熱整流作用発生の要因として、実験においてEBIDを行った際に照射された電子線などの高エネルギービームによって発生する格子欠陥に着目した数値解析による研究が報告されている (Figure 1.8 (c), (d)) [86]. 電子線によって質量付加された部分に集中して欠陥が発生し、欠陥が不均一に分布することによって熱整流作用が発生したと仮定し、長さ方向の半分の領域に格子欠陥を有するSWNTを数値解析によって調査することで欠陥の多い側から少ない方向への熱コンダクタンスが12%増える熱整流作用を得ており、熱流が優位となる方向も質量堆積された部分に欠陥が集中していると考えると一致することが示されている. しかしながら、第5章で詳述するが、[86]においても温度制御法に問題があることや計算対象が複雑であるために熱整流作用の発生機構は明らかになっていない.

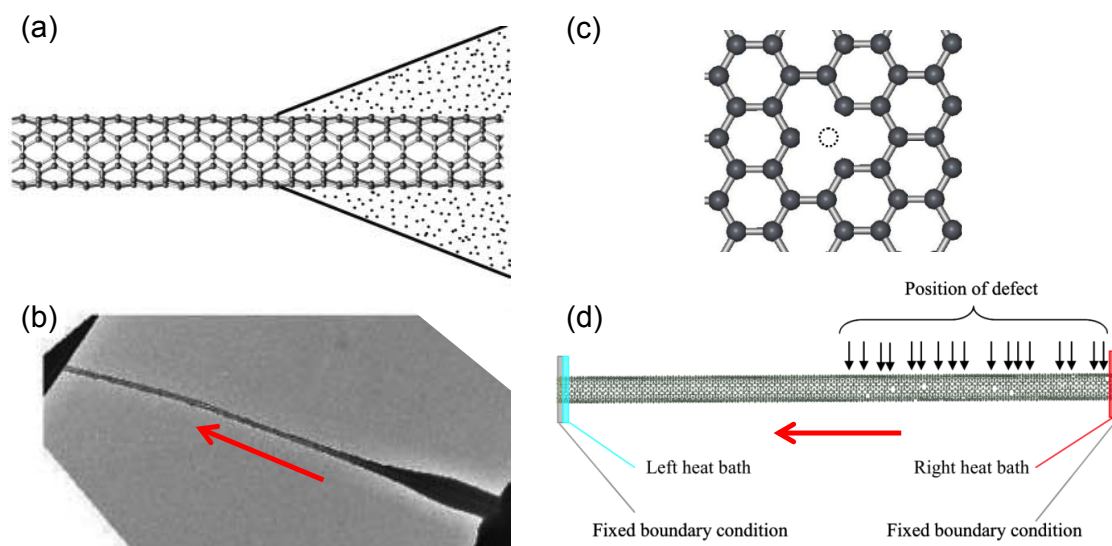


Figure 1.8 (a) Schematic description of mass-deposited nanotube and (b) SEM image of a CNT after deposition of experimentally obtained solid state thermal rectifier. [84] (c) Schematic view of vacancy defect. (d) Calculation model of SWNT with vacancy defects only in half region of the SWNT.[86] Red arrows in (b) and (d) show direction where heat flows predominantly.

1.4 グラフェンの熱輸送特性

※※※ を構成するグラフェンの伝熱特性は ※※※ の特性を議論するにあたって有用な情報である。グラフェンは ◆※※◆□※ ⇨⇩⇨ に示すような炭素分子一層分の単層グラフェン (▲※※※●※⇩●●※□ ※□※□※※■※+ ※※◇) と数層分の多層グラフェン (※※⇩⇩●●※□ ※□※□※※■※+ ◆※◇) に大別され、初めて機械的な剥離によってグラファイトから取り出されて以来※※※※, 次世代の半導体材料として注目されている※※※※. また, 強固な ▲□⇩ 共有結合のために伝熱特性も優れており, 半導体として利用した際の高い排熱効果とともに複合材の熱伝導率を向上させるためのフィラー材※※+※としても期待される。

※※◇ の最初期の熱伝導率計測は Balandin らによってラマン分光を用いて行われた。高配向熱分解黒鉛 (Highly Oriented Pyrolytic Graphite ; HOPG) から剥離された大面積の架橋グラフェンの熱伝導率として 4840–5300 W/m·K[90]と報告されている。ほぼ同時期に Ghosh らによっても計測され 3080–5150 W/m·K[91]と、ダイヤモンドを超える高い値が確かめられている。その後, ラマン分光とレーザーの吸収量を得るためのレーザーパワーメータ ([90, 91] の計測では HOPG と比較することでレーザーの吸収率を推定している) を組み合わせることで, CVD 法で合成された SLG の熱伝導率は 350 K において 2500 W/m·K[92]と得られている。HOPG から剥離した SLG を用いた[90, 91]と CVD 法で合成された SLG を用いた[92]との計測結果の違いについては, 計測温度が異なるため直接比較することはできないが, CVD 法による SLG の電子移動度は室温で 4050 cm²/V·s[93]と 15000 cm²/V·s にも達する HOPG から剥離形成された SLG[94]の 1/4 程度であることから, 熱伝導率は電気特性に比べると製造法によって大きくは変化しないと言える。

ここまでは全て SLG と基板が接していない懸架された試料の熱伝導率の計測例を紹介した。基板に SLG が接している場合, 基板と SLG の相互作用のために熱伝導率が大きく減少する。HOPG から剥離形成された SLG は SiO₂/Si 基板に接することで 600 W/m·K[95], CVD 法で合成された SLG は Au/SiN_x 膜に接することで室温で 370 W/m·K[92]となることが示されている。なお[95]の計測には Au/Cr 測温抵抗体を作りこんだマイクロデバイスが使用されている。

FLG については, 厚さ (層数 n_{FLG}) の増加に伴って面内方向の熱伝導率が減少することが Ghosh らによって 2 層から 10 層程度の試料をラマン分光を用いて計測することで実験的に示されており, 4 層以上でバルクグラファイトの熱伝導率 (<2000 W/m·K) 程度となる[96]。これは前述のサイズ効果によってサイズが小さくなるほど熱伝導率が減少するシリコンナノワイヤ[46, 47]とは逆の傾向である。[96]中では, 層数が増えることでフォノン分岐が変化し, Umklapp scattering が促進されるためと説明されている。加えて, FLG の最上面と最下面における境界散乱の効果は, 面内方向に層数が一定であれば, 面内方向の熱輸送に関しては小さいということが明らかにされており, 層数が多い場合は層数が少ない箇所が部分

的に存在するために層数が面内方向で一定とならず熱伝導率減少の一因となる可能性が言及されている[96]. Table 1.2 にグラフェンの面内方向の熱伝導率の実験的計測結果の一部を示す.

Table 1.2 Measured thermal conductivities of graphene at room temperature.

Sample	Thermal conductivity (W/m·K)	Method	Comments	Reference
SLG	4840–5300	Raman	Suspended, HOPG-exfoliated	Balandin et al.[90]
SLG	3080–5150	Raman	Suspended, HOPG-exfoliated	Ghosh et al.[91]
SLG	600	Micro device	Supported, HOPG-exfoliated	Seol et al. [95]
SLG	2500 (350 K)	Raman with power meter	Suspended, CVD	Cai et al. [92]
	370 (300 K)		Supported, CVD	
FLG	2800 to 1300 ($n_{\text{FLG}} = 2$ to 4)	Raman	Suspended, HOPG-exfoliated	Ghosh et al.[96]

FLG の面外方向の熱伝導率については最上層と最下層における境界散乱の効果のために 2 層のもので 0.062 W/m·K[97], 6 層のもので 0.1 W/m·K[98]と熱分解グラファイトの層間方向熱伝導率 1.57–5 W/m·K[54, 99]よりも小さく, 層数が増えるほど熱伝導率が増加する層数依存性を持つことが数値計算によって示された[98]. この報告では $n_{\text{FLG}} = 6-48$ の範囲で熱伝導率は 0.1 W/m·K から 1.2 W/m·K まで増加するとされている. しかしながら, 実験的な検証は少なく, $n_{\text{FLG}} = \sim 100$ (厚さ 35 nm) の FLG において 0.7 W/m·K と x 線回折を用いた手法で求められ[100], 走査型熱顕微鏡を用いた計測で $n_{\text{FLG}} = 1-5$ の FLG において面外方向の熱抵抗が層数が増えるほど減少することが計測され, この傾向を説明するために層間方向の熱伝導率として 0.003 W/m·K から 0.09 W/m·K が用いられる[101]など, 極最近になって実験的なデータが報告されるようになってきている.

1.5 研究目的

CNT の熱伝導率の計測結果は報告によって一桁以上異なる。計測誤差以外にこの差の原因として考えられるのは熱輸送の異方性，長さ依存性，欠陥依存性，カイラリティ依存性である。これらによって CNT 内の熱輸送が変化する機構を明らかにすることは CNT の応用上も重要であるが，実験的に調べることは容易ではなく多くが未解明のままである。さらに，SWNT に欠陥を不均一に導入することで熱整流作用が発生する機構が十分に明らかになっていない。加えて，SWNT は直径が 1 nm 程度でありハンドリングが困難なため熱伝導率の計測例が少なく，SWNT の熱輸送特性を明らかにするため新たな計測手法の開発が望まれる。そこで本研究では，下記の 4 つを研究目的とする。

- 1) 熱酸化によって全周に亘る大きな欠陥を導入した MWNT を計測し，欠陥の無い MWNT の結果と比較することによって MWNT の熱伝導率の異方性を定量的に明らかにする。
- 2) MWNT を分割するように FIB を局所的に照射することで欠陥を導入し MWNT 内のフォノンの自由行程を制限し MWNT における熱伝導率の長さ依存性を調査する。
- 3) SWNT に欠陥を不均一に導入することで熱整流作用が発生することを分子動力学法を用いて示し，一次元格子を用いた数値計算によって熱整流作用の発生機構を明らかにする。
- 4) ラマン分光を組み合わせることで SWNT のカイラリティ，正確な直径，欠陥量を把握した上で，SWNT をハンドリングすることなく熱伝導率を計測する手法を開発する。

1.6 論文の構成

本論文は全 6 章から構成される。第 1 章では、本研究の背景として、特に CNT の熱輸送特性の異方性、長さ依存性、欠陥依存性、カイラリティ依存性、SWNT に欠陥を不均一に導入することで発生する熱整流作用について解説し、目的を述べた。第 2 章では、試料の熱伝導率計測の原理、センサの製作方法について述べた後、熱酸化によって欠陥を導入した MWNT の熱伝導率と欠陥無しの MWNT の熱伝導率を比較することによって MWNT の層間方向と層内方向の熱伝導率の異方性を定量的に評価する。第 3 章では、MWNT の任意の位置に照射可能な FIB を MWNT を分割するように照射することでナノチューブの熱伝導率の長さ依存性を評価する。なお、試料の熱伝導率の計測方法は第 2 章と共通である。第 4 章では SWNT における格子欠陥の不均一な分布による熱整流作用を分子動力学法で明らかにし、その要因を一次元格子を用いたシミュレーションで調査する。第 5 章ではラマン分光を用いて SWNT のカイラリティ、正確な直径、欠陥量を把握した上でハンドリングすることなく熱伝導率を計測するために開発した手法について述べる。第 6 章では、本研究で得られた知見を総括し、今後の展望について述べた。

第2章 熱処理によって欠陥を導入した MWNT の熱輸送特性

2.1 概要

MWNT は層間方向の熱抵抗が大きいため直径が大きな MWNT ほど熱伝導率が小さくなる熱伝導率の直径依存性を生じるなど、熱伝導の異方性が MWNT 全体の熱輸送に大きく影響する。しかしながら、MWNT の異方性の実験的計測は容易ではない。数値解析も取り扱う原子数が多くなるため難しく、定量的な議論は未だ成されていない。そこで本章では欠陥の無い MWNT と熱処理によって外層の全周に亘る欠陥を導入した MWNT の軸方向の熱伝導率を計測する。欠陥の無い MWNT においては、Figure 2.1 (a)のように MWNT の熱伝導率の異方性のために熱流は主に外層を移動する。一方、全周に亘る欠陥を有する MWNT においては、Figure 2.1 (b)のように熱流が欠陥の部分で熱抵抗が大きな層間方向を移動するため MWNT 全体の熱抵抗に層間の熱抵抗が加わり、熱伝導率が大きく減少するはずである。本章では、これら欠陥有り無しの計測結果と数値計算を比較することで MWNT の熱伝導率の異方性を定量的に明らかにする[102].

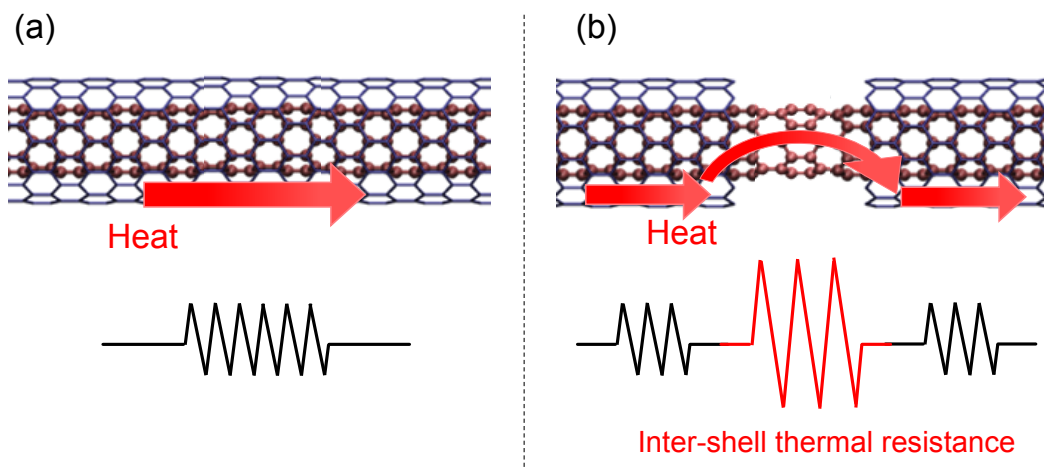


Figure 2.1 Schematic view of heat conduction in (a) a pristine MWNT and (b) a MWNT with a defect which covers whole circumference of the MWNT. [76]

2.2 熱伝導率計測の原理

本実験ではT字一体型センサ[16]を用いてMWNTの熱伝導率を計測する。概略図を Figure 2.2 に示す。Figure 2.2(a)のようにセンサはPt電極兼ヒートシンク2つと、その間に懸架されたPtホットフィルムと、もう1つの孤立したヒートシンクで構成される。計測の手順を以下に示す。なお、ホットフィルムは基板から浮いているためホットフィルムで発生した熱はホットフィルムの長手方向のみに伝導する。計測は全て真空中 (2.0×10^{-3} Pa 以下) で行い、計測中のホットフィルムの温度上昇は 10K 程度であるため熱伝達および熱放射の影響は無視できる。

- 1) MWNT (本節では以下サンプル) の無い状態でホットフィルムを通電加熱すると Figure 2.2(a)の赤色の実線のような温度分布が発生する。(この段階でホットフィルムの熱伝導率を計測することでキャリブレーションを行う。)
- 2) サンプルをホットフィルムとヒートシンクの上に Figure 2.2(b)のように懸架する。
- 3) ホットフィルムを通電加熱するとサンプルを介してヒートシンクに流れる熱流 q_{sample} のために温度分布は赤色の実線のようなになる。この懸架前後の温度分布変化はサンプルとホットフィルムの熱抵抗の関数であるので温度分布変化をホットフィルムの抵抗値変化として検知することで熱伝導率を求める。

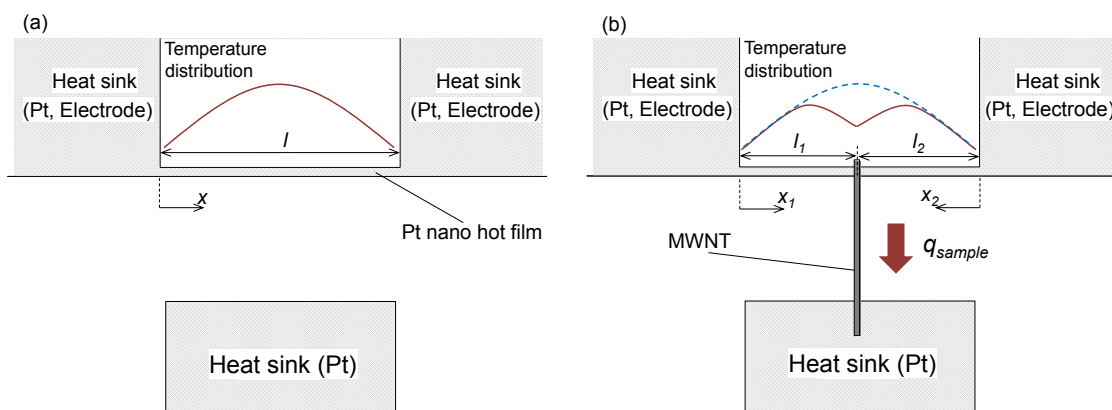


Figure 2.2 Schematic views of T-type sensor (a) before nanotube attached and (b) after nanotube attached.

2.2.1 キャリブレーション

前述のようにホットフィルムをサンプルに温度勾配を与えるためのヒータ、測温抵抗体

として用いることで計測対象への熱流を計測するが、正確な計測にはホットフィルムの熱伝導率をあらかじめ求めておく必要がある。ここでは、サンプルの計測の前段階である、ホットフィルムの熱伝導率を計測するキャリブレーションについて解説する。Figure 2.2(a)中のホットフィルム上の曲線はヒートシンクの温度 T_0 からのホットフィルムの温度上昇を表す。このように真空中で懸架されたホットフィルムを通電加熱すると熱の通り道はホットフィルムのみであり、ホットフィルムの幾何形状が既知であれば、ある発熱量に対する定常状態での温度上昇の分布はホットフィルムの熱伝導率によって決定される。すなわち一次元定常熱伝導方程式

$$k_{\text{hofilm}} \frac{d^2 T(x)}{dx^2} + p = 0 \quad (2-1)$$

より、ホットフィルム内の温度分布は

$$T(x) = -\frac{p}{2k_{\text{hofilm}}} x^2 + C_1 x + C_2 \quad (2-2)$$

のように二次関数となる。ここで、 $T(x)$ はホットフィルム長手方向の位置 x における温度、 p は単位時間単位体積当たりの加熱量、 k_{hofilm} はホットフィルムの熱伝導率である。境界条件、

$$T(x=0) = T_0, \quad (2-3)$$

$$T(x=l) = T_0$$

を適用することで、

$$T(x) = -\frac{p}{2k_{\text{hofilm}}} x^2 + \frac{p}{2k_{\text{hofilm}}} lx + T_0 \quad (2-4)$$

と得られる。 l はホットフィルムの長さである。 p は単位時間当たりの加熱量を P 、ホットフィルム断面の幅を w 、厚みを h とすると、

$$p = \frac{P}{lwh} \quad (2-5)$$

である。

次に、金属の電気抵抗が温度に対して線形であることを利用することで温度上昇量と電気抵抗の上昇量の関係式を得る。ヒートシンクの温度 T_0 で単位時間単位体積当たりの加熱量が 0 のときの電気抵抗 $R(0)$ はホットフィルムの温度が全長にわたって T_{ref} であるときの抵抗値 R_{ref} から次式で表される。

$$R(0) = R_{ref} + \alpha(T_0 - T_{ref}) \quad (2-6)$$

ここで α は抵抗温度係数である。 α の値はホットフィルムの形状によって異なるため物質固有のものではない。ここではより一般的に単位抵抗あたりの温度係数 $\beta = \alpha/R_{ref}$ を用いることとすると、

$$\frac{R(0)}{R_{ref}} = 1 + \beta(T_0 - T_{ref}) \quad (2-7)$$

となる。ヒートシンクの温度 T_0 で p を与えたときの電気抵抗 $R(p)$ はその時のホットフィルムの単位長さ辺りの平均温度を T とすると

$$\frac{R(p)}{R_{ref}} = 1 + \beta(T - T_{ref}) \quad (2-8)$$

であり、(2-8)から(2-7)式を引くと

$$\beta(T - T_0) = \frac{R(p) - R(0)}{R_{ref}} \quad (2-9)$$

となる。単位長さ辺りの平均温度上昇量 $\Delta T = T - T_0$ と、その時の電気抵抗の上昇量 $\Delta R = R(p) - R(0)$ を定義すると、

$$\Delta T = \frac{\Delta R}{\beta R_{ref}} \quad (2-10)$$

となる。 ΔT は次式

$$\Delta T = \frac{1}{l} \int_0^l (T - T_0) dx \quad (2-11)$$

と(2-4)を用いて計算することができ、

$$\Delta T = \frac{P}{12k_{hotfilm}} l^2. \quad (2-12)$$

である。これによって ΔT と $k_{hotfilm}$ が関連付けられ、 ΔT と ΔR の式(2-10)を代入して $k_{hotfilm}$ を求め、式(2-5)より p を P に改めると、

$$k_{hotfilm} = \frac{Pl\beta R_{ref}}{12wh\Delta R} \quad (2-13)$$

である。つまり、ホットフィルムの形状 (l , w , h) と温度抵抗係数 (βR_{ref}) を定数だと考えると、ある単位時間加熱量 P に対して、ホットフィルムの電気抵抗の上昇 (ホットフィルムの温度上昇) が小さいほど熱伝導率が高いということになる。

2.2.2 サンプルの計測

キャリブレーションによってホットフィルムの熱伝導率を求めた後はサンプルをホットフィルムとヒートシンクの間で懸架し、ホットフィルムを通电過熱することでサンプルの熱伝導率を計測する。以下に導出を示す。Figure 2.2(b)のように、ホットフィルムをサンプルとの接点を境に部位 1, 2 と分け座標を図のように定義すると部位 1 における温度分布は一次元定常熱伝導方程式より、

$$T(x_1) = -\frac{p}{2k_{\text{hotfilm}}}x_1^2 + C_3x_1 + C_4 \quad (2-14)$$

で表される．部位 2 についても同様に，

$$T(x_2) = -\frac{p}{2k_{\text{hotfilm}}}x_2^2 + C_5x_2 + C_6 \quad (2-15)$$

となる．境界条件，

$$\begin{aligned} T(x_1 = 0) &= T_0, \\ T(x_2 = 0) &= T_0, \\ T(x_1 = l_1) &= T(x_2 = l_2) = T_j \end{aligned} \quad (2-16)$$

を適用することで，それぞれ

$$T(x_1) = -\frac{p}{2k_{\text{hotfilm}}}x_1^2 + \frac{pl_1^2 + 2k_{\text{hotfilm}}(T_j - T_0)}{2k_{\text{hotfilm}}l_1}x_1 + T_0 \quad (2-17)$$

$$T(x_2) = -\frac{p}{2k_{\text{hotfilm}}}x_2^2 + \frac{pl_2^2 + 2k_{\text{hotfilm}}(T_j - T_0)}{2k_{\text{hotfilm}}l_2}x_2 + T_0 \quad (2-18)$$

となる．ホットフィルムの単位長さ辺りの平均温度上昇量 ΔT を式(2-11)と式(2-17)，(2-18)を用いて計算すると，

$$\Delta T = \frac{(l_1^3 + l_2^3)p}{12k_{\text{hotfilm}}l} + \frac{T_j - T_0}{2} \quad (2-19)$$

が得られる．

次に、ホットフィルムからサンプルを介してヒートシンクへ流れる熱流について考える。サンプル内の熱流束を q''_{sample} 、サンプルの断面積を A_{sample} とすると、ホットフィルムから接点へ流入する熱量との関係から、

$$q''_{sample} A_{sample} = -k_{hotfilm} h w \left. \frac{dT(x_1)}{dx_1} \right|_{x_1=l_1} + k_{hotfilm} h w \left. \frac{dT(x_2)}{dx_2} \right|_{x_2=l_2} \quad (2-20)$$

となる。式(2-17)、(2-18)を用いて計算すると、 q''_{sample} は、

$$q''_{sample} = \frac{k_{hotfilm} h w}{A_{sample}} \left[\frac{p l}{2 k_{hotfilm}} - \frac{(T_j - T_0) l}{l_1 l_2} \right] \quad (2-21)$$

と表される。サンプル内では発熱は起こっておらず温度勾配一定であるため、サンプルを通過する熱流束 q''_{sample} は、接点温度 T_j とヒートシンク温度 T_0 、サンプルの熱伝導率 k_{sample} 、サンプルのサスペンドされた部分の長さ l_{sample} を用いて

$$q''_{sample} = k_{sample} \frac{T_j - T_0}{l_{sample}} \quad (2-22)$$

とも表される。式(2-21)、(2-22)から

$$\frac{k_{sample}}{l_{sample}} (T_j - T_0) = \frac{k_{hotfilm} h w}{A_{sample}} \left[\frac{p l}{2 k_{hotfilm}} - \frac{(T_j - T_0) l}{l_1 l_2} \right] \quad (2-23)$$

であるので、整理し、

$$T_j - T_0 = \frac{p h w l_1 l_2 l_{sample} l}{2 [k_{sample} A_{sample} l_1 l_2 + k_{hotfilm} h w l_{sample} l]} \quad (2-24)$$

が得られる。この式を式(2-19)に代入することで、 ΔT は

$$\Delta T = \frac{(l_1^3 + l_2^3)p}{12k_{\text{hoofilm}}l} + \frac{phwl_1l_2l_{\text{sample}}l}{4[k_{\text{sample}}A_{\text{sample}}l_1l_2 + k_{\text{hoofilm}}hwl_{\text{sample}}l]} \quad (2-25)$$

と表される。この式から、試料の熱伝導率は

$$k_{\text{sample}} = \frac{k_{\text{hoofilm}}hwl_{\text{sample}}l(l^3p - 12k_{\text{hoofilm}}\Delta T)}{A_{\text{sample}}l_1l_2[12k_{\text{hoofilm}}l\Delta T - p(l_1^3 + l_2^3)]} \quad (2-26)$$

となり、式(2-10)と式(2-5)を代入することで、

$$k_{\text{sample}} = \frac{k_{\text{hoofilm}}hwl_{\text{sample}}l(l^3\beta R_{\text{ref}} - 12k_{\text{hoofilm}}hwl\Delta R/P)}{A_{\text{sample}}l_1l_2[12k_{\text{hoofilm}}hwl^2\Delta R/P - (l_1^3 + l_2^3)\beta R_{\text{ref}}]} \quad (2-27)$$

となる。実際のキャリブレーションやサンプルの熱伝導率の算出には単位時間加熱量 P に対する電気抵抗の上昇量 ΔR を個別に代入するのではなく、 $\Delta R/P$ を横軸 P 、縦軸 R のグラフの傾きから求めて用いる。 β や $\Delta R/P$ を求めて熱伝導率を算出する具体的な手順は 2.5 節で述べる。

2.3 センサの作製方法

センサは電子線リソグラフィー，電子線加熱真空蒸着（electron-beam vacuum vapor deposition）， CF_4 プラズマによる等方的エッチングを組み合わせることで製作する．結果，Figure 2.3 のように幅約 500 nm，厚さ 40 nm，長さ 10 μm の白金ホットフィルムがヒートシンク間のトレンチ構造上に架橋された状態となる．ホットフィルムとヒートシンク間の距離は約 5 μm ，ホットフィルムと基板の距離は約 1 μm である．

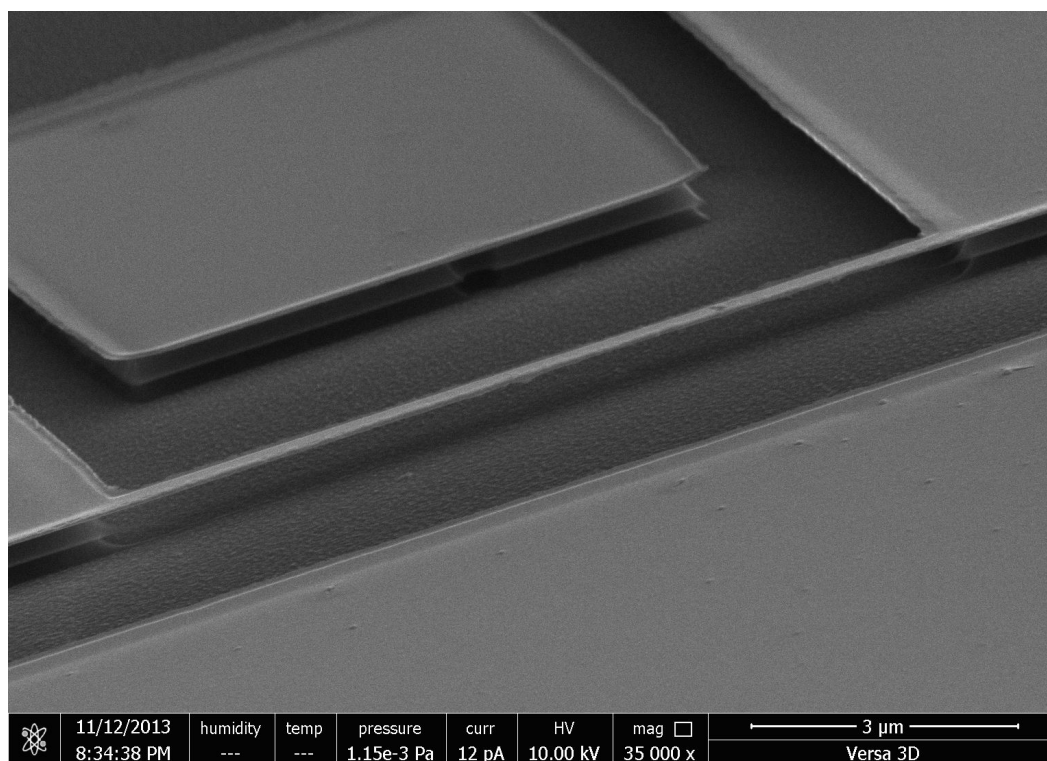


Figure 2.3 SEM image of Pt hotfilm suspended between heatsinks, recorded by tilting the sample 70°.

製作の手順を Figure 2.4 に示し、各手順の説明と用いた装置・条件を以下に述べる。

- 1) スピンコータを用いてEBレジストをSi基板に塗布する。基板には厚さ180 nmのSiO₂層を持つSi基板を用いている。スピコート後に180 °Cで4分間プリベイクを行う。
【装置】Mikasa 1H-DX2
【条件】ZEP520-A（日本ゼオン）を5000 rpm，60秒，膜厚320 nm.
- 2) レジストを電子線露光したあと現像液に浸すことでパターンを製作する。
【装置】日立 S-4300SE および東京テクノロジーBEAM DRAW
【描画条件】加速電圧：20kV，電流量：1000pA，ドーズ時間：0.3 μs，ドーズ量37.5 μC/cm²
【現像条件】現像液(日本ゼオン ZED-N50)，リンス液(日本ゼオン ZMD-B)にそれぞれ26 °Cで3分間.
- 3) 電子線加熱真空蒸着装置を用いてPt(40nm)/Ti(8nm)を基板上に蒸着する。Tiを先に蒸着することでPt薄膜と基板が接着する。
【装置】昭和真空 SEC-12
【条件】EB電流：0.1~0.11 A (Ti) 0.25~0.27 A(Pt)，堆積レート0.9~1.4 Å/s
- 4) リフトオフにより残ったレジストを除去する。これだけではPt薄膜が基板に付着して残留しているのでアセトンに浸して5分ほど超音波洗浄する。これによりPt/Ti薄膜のホットフィルムパターン，ヒートシンクおよび電極部のみが残る。
【条件】ZDMAC，45 °C，4分間.
- 5) SiO₂層をエッチングする。4)の工程でレジストを除去した部分のみエッチングされる。ただし，レジストが残っている部分も徐々にエッチングされるので時間が長すぎるとPt膜がめくれてしまう。エッチング後は，純水で洗浄を行う。この際，表面張力で切れないようにスプーンを用いて基板を液から出さずに純水に移す。純水を何度か取り替えるなどしてエッチング液を完全に除去した後，エタノール置換を行い75 °Cに加熱したホットプレート上で乾燥させる。純水での洗浄が不十分だとエタノール置換の際に合成物が析出してしまうため注意する。
【条件】バッファードフッ酸（ダイキン工業 BHF63），室温，3分間.
- 6) 酸化膜エッチングにより露出したSiをプラズマ装置を用いて等方的にエッチングする。温度の上昇によるホットフィルムの断線を防ぐため3回のプラズマ照射の間に3分間のインターバルを設ける。
【装置】ヤマト科学 PR500
【条件】CF₄，パワー70W，流量25 mL/min，3分間×3回.
- 7) 最後にSi基板の絶縁性を高めるために基板の酸化を行う。10分のインターバルを設ける。
【装置】ヤマト科学 PR500
【条件】O₂，150W，60mL/min，30分間×3回.

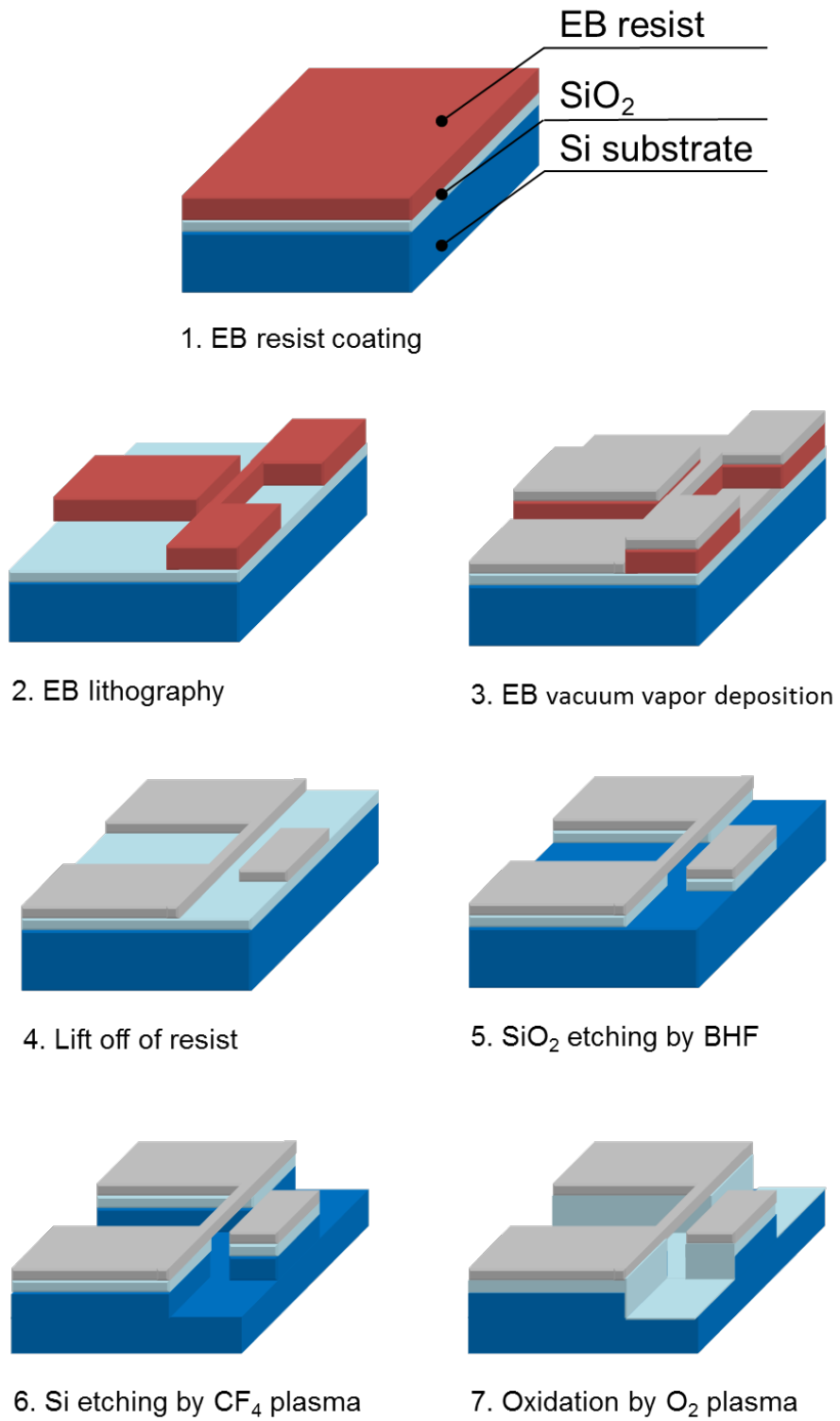


Figure 2.4 Schematics of fabrication process of a sensor.

2.4 実験系

2.4.1 計測装置および装置の設定

Figure 2.5 は実験装置と電気回路の概略図である。ホットフィルムの検定や試料の熱伝導率計測の際、T 字一体型ナノセンサが製作されたセンサチップは Figure 2.6 のようにクライオスタット (Oxford instruments Optistat CF-V-KT) 内の金属プレート上にカーボンテープを用いて設置、配線される。センサと外部の導線との接続にはシルバーペーストと銅線 (直径 0.05mm) の両端 2mm 程度を紙やすりで磨き被膜を取ったものを用いる。クライオスタット内は連続的にターボ分子ポンプ (三菱重工業 PTI-50-T6) およびロータリーポンプ (Edwards RV5) により真空引きされ、高真空 (計測時は常に 2.0×10^{-3} Pa 以下) が維持される。サンプルが設置された金属プレートの温度はクライオスタット内のヒータの出力を温度コントローラ (Oxford instruments ITC503S) で制御することで一定に保たれる。液化窒素による冷却を組み合わせることで 77 K から 500 K までの制御が可能である。なお、このクライオスタットは冷媒として液化ヘリウムを用いることも可能であり、その場合は 5 K 以下まで冷却が可能となる。ホットフィルムの電流/電圧計測には、直流電流源 (Advantest R6243)、100 Ω 標準抵抗器 (Yokogawa 2792 Standard resistor)、デジタルマルチメータ (Keithley 2002 Multimeter) を用いた。直流電流源によってホットフィルムに電流が印加され、その際にホットフィルムにかかる電圧をデジタルマルチメータで四端子法により計測し、電流は標準抵抗器の電圧をデジタルマルチメータで計測し算出する。各計測機器は次のように設定している。

【直流電流源 (Advantest R6243)】

定電流モード (IS), RANGE : 320 mV, LIMIT : 120mV

【デジタルマルチメータ (Keithley 2002 MULTIMETER)】

SPEED (NPLC) : 10, RESOLUTION : 8.5

【温度コントローラ (OXFORD INSTRUMENTS ITC503S)】

AutoPID : オン, Auto heat : オン

なお、シルバーペーストを安定させるためにセンサをクライオに設置し、配線、真空引きをした後に温度コントローラによってプレートの温度を 493.2 K に設定して 2 時間以上加熱してから計測を行う。ただし、一度に大きく温度を上昇させてヒータの出力が高い状態が長時間続くとヒータが壊れることがある。そのため大きく温度を上昇させたい場合は 50 K 刻みで温度を上昇させていくなどしてヒータに負担がかからないよう注意する必要がある。

また、計測は GPIB 制御とパーソナルコンピュータ (PC) を用いて温度コントローラ、電流源、デジタルマルチメータを同期することで自動で行う。温度コントローラが温度制御を始めてから温度安定のために 40 分間待機し、電流印加を開始する。電流値を変更してから 7 秒待機後、3 秒毎に 2 つのデジタルマルチメータの計測値を PC へ出力する。なお、温度安定のための 40 分間の待機時間は検証実験を行って決定している。ただし、温度が安定しているか目視で確認して安定しない場合は温度コントローラの設定値を変更したり (時間を置いても温度が 0.1 K 程度設定値からずれている場合 PID 制御の P の係数を増加させるとうまく制御できる場合が多い。), 液化窒素の流量を変更したりする必要がある。

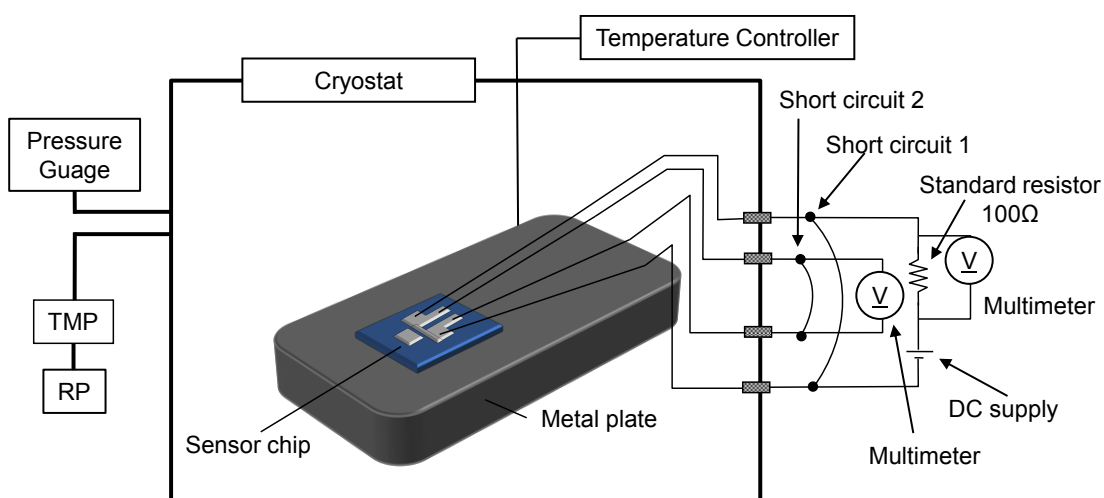


Figure 2.5 Schematic of experimental setup.

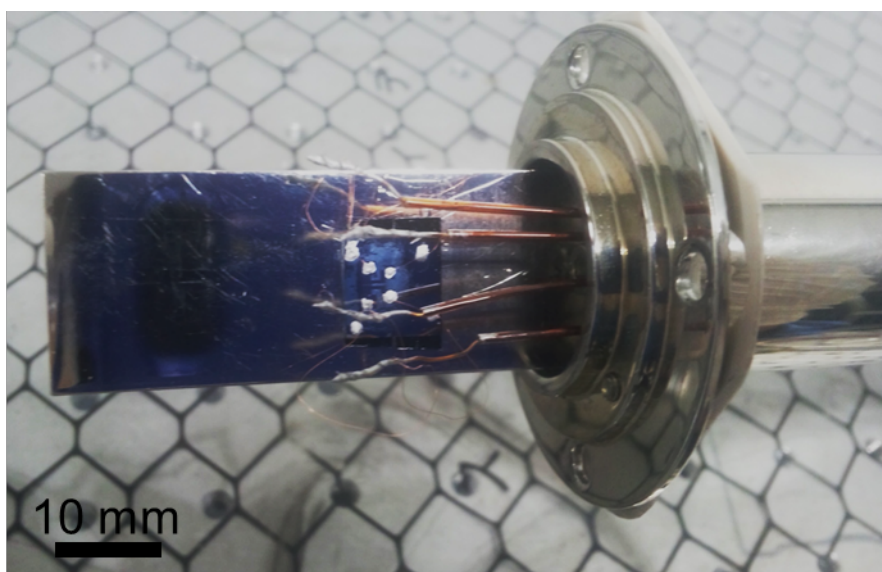


Figure 2.6 Picture of a sensor chip on the metal plate with interconnections.

2.4.2 熱起電力による計測誤差と対策

試料の抵抗を測定する際の誤差として熱起電力によるオフセット電圧が考えられる。熱起電力は、Figure 2.7 に示すように異種金属の接点の温度が異なる時にゼーベック効果によって発生する。本計測でもセンサチップの電極は Pt, 導線 (Cu) との接合にはシルバーペーストを用いており、配線に半田を用いている部分もあるため熱起電力が少なからず発生する。これによって Figure 2.8 のように計測時の電圧値が熱起電力 (V_{off}) 分シフトする。この誤差は今回のような低パワーの計測のときに優位に働く。電圧値が小さいほどオフセット電圧 V_{off} による誤差が優位になり、抵抗は V/I なので電流値が小さい時にはさらに問題になる。

対策として、

- ・ 接続に同じ材料を用いる。
- ・ 試験回路中の温度勾配を最小化する。
- ・ 試験用の機器を十分ウォームアップして熱定常状態にする。
- ・ オフセット補償法を適用する（電流反転法、デルタモード法、電流を印加していないときの電圧を引く方法など）。

などが挙げられる。本計測では電流反転法によるオフセット補償を行っている。Figure 2.9 に示すように、この方法は通常の計測に加えて印加電流の極性を反転させた時の電圧も計測しそれぞれの絶対値の平均を計算することでオフセット電圧を除去する手法である。電流反転法の効果を示すために Figure 2.10 にクライオスタット内で検定を行った際の実際の計測値の一例を示す。(a)はホットフィルムの電圧電流特性、(b)は抵抗電力特性を示したものでそれぞれ通常の計測値を赤い×、電流反転法を用いた計測値を青い□で示す。(a)では大きな違いは見られない。(b)では電流反転法無しではオフセット電圧のために抵抗が全ての電力値において大きい。また、式(2-12)で示されるようにホットフィルムの温度上昇量と電力は線形関係であり、電気抵抗も線形に上昇するはずであるが、低電力時の抵抗値は線形関係から外れている。これはオフセット電圧によるものであり、電流反転法を用いることで解消されていることがわかる。

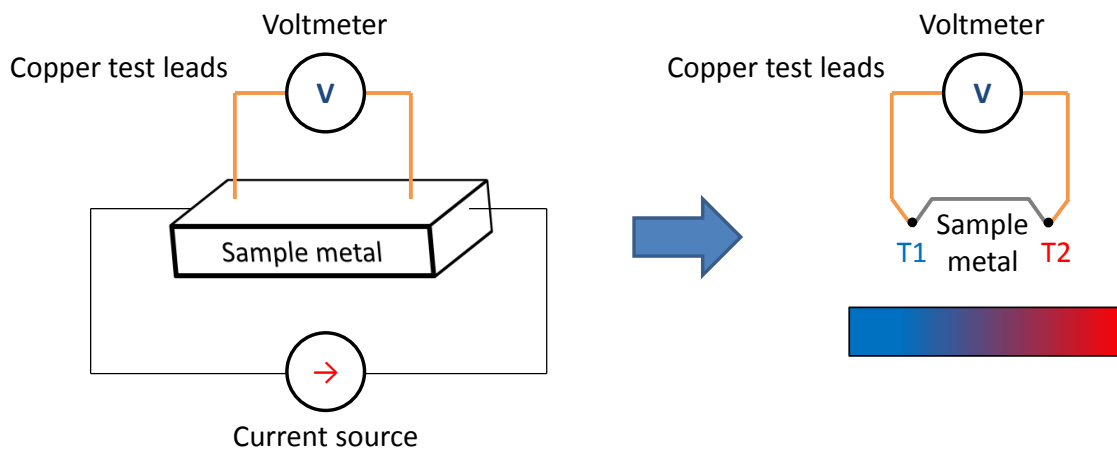


Figure 2.7 Schematic of condition where the thermoelectric power is generated.

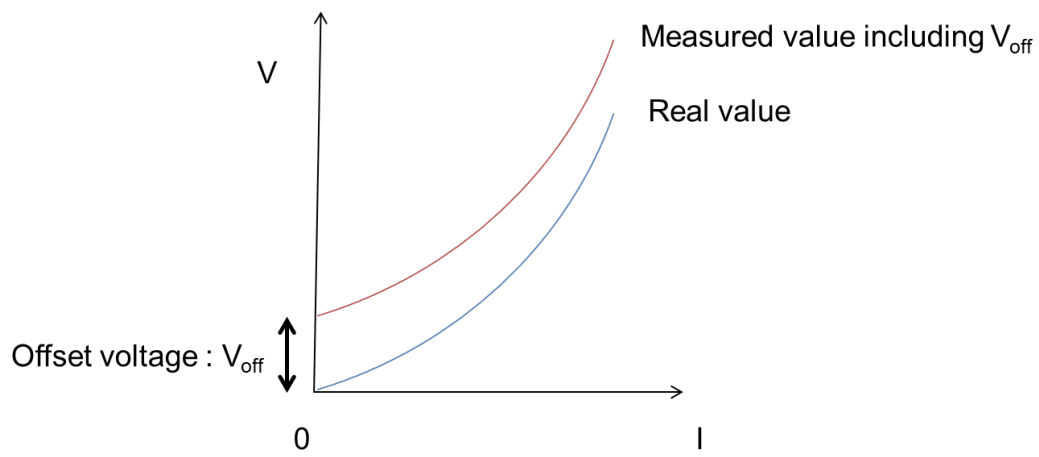


Figure 2.8 Effect of offset voltage.

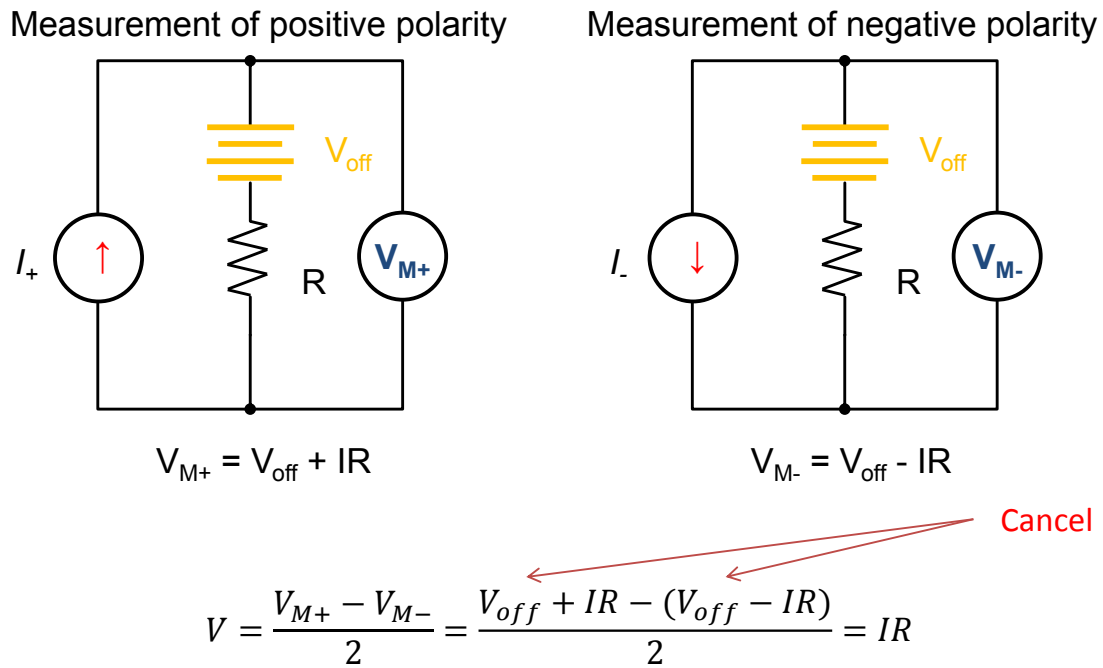


Figure 2.9 Removing the offset voltage using current reversal method.

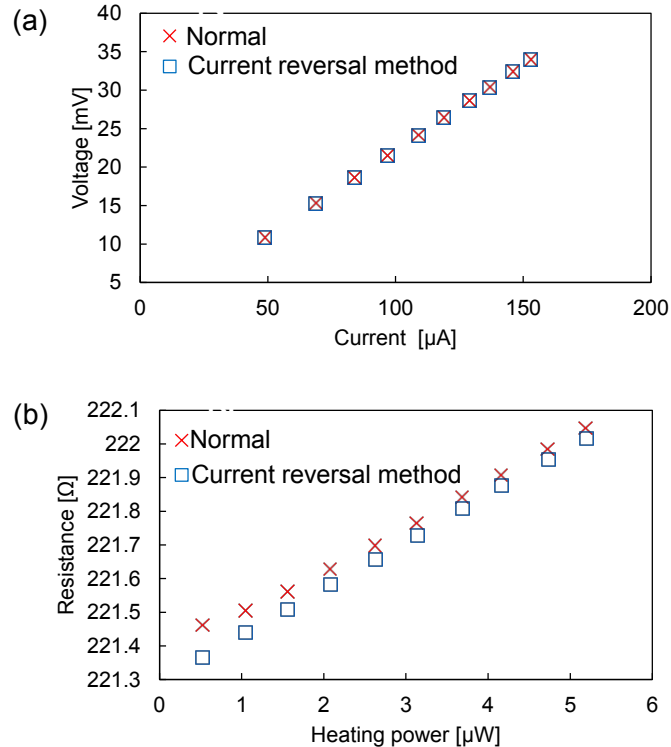


Figure 2.10 Comparison of normal and current reversal method of (a) volt-ampere characteristics and (b) resistance-power characteristics of hotfilm.

2.5 熱処理を行っていない MWNT の熱伝導率計測

熱処理を行った MWNT の説明に移る前に、熱処理を行っていない MWNT の熱伝導率計測を計測の手順に沿って示す。

2.5.1 キャリブレーション

まずは 2.2.1 節で示したように Pt ホットフィルムのキャリブレーションを行う。温度コントローラの温度を設定することでヒートシンクの温度 T_0 を制御した状態でホットフィルムに電流を印加することでホットフィルムが発熱し、ホットフィルムの温度変化に伴って電気抵抗が変化する。 $T_0 = 300\text{K}$ の時のホットフィルムの電流電圧特性から単位時間加熱量 $P = IV$ 、電気抵抗 $R = V/I$ を計算し、 P を横軸、 R を縦軸としたグラフを Figure 2.11 に示す。 P の増加に対して R が線形に増加していることがわかる。Pt ホットフィルムの電気抵抗は温度に対して線形に増加することから、2.2.1 節で導出した単位体積単位時間あたりの発熱量 p に対してホットフィルムの平均温度上昇量が線形に増加する式(2-12)と一致する傾向が得られている。また、Figure 2.11 のプロットを最小二乗法により線形関数にフィッティングすることで、 $y = 0.27356x + 217.27$ の直線の式が得られる。この直線の傾きから、単位時間発熱量に対する抵抗の変化量が $\Delta R/P = 0.27356 [\Omega/\mu\text{W}]$ と得られ、切片から、ヒートシンク温度 T_0 における加熱量 $p = 0$ のときの電気抵抗が $R(0) = 217.27$ と得られる。

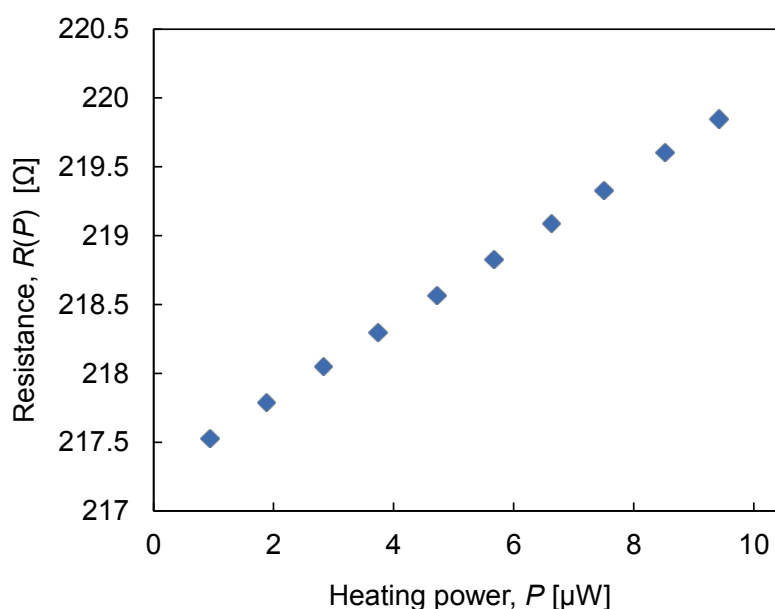


Figure 2.11 Resistance-heating power characteristics of a hotfilm when temperature of heatsink is 300 K.

この計測をヒートシンクの温度 T_0 を変化させて行い、80 K から 420 K まで (20 K 刻み) と T_{ref} を得るための 273.2 K における $\Delta R/P$, $R(0)$ を計算したものを Figure 2.12 と Figure 2.13 に示す. Figure 2.12 から、温度の上昇に対して $\Delta R/P$ が減少しており、式(2-13)からホットフィルムの熱伝導率は温度上昇に対して増加する傾向にあることがわかる. Figure 2.13 からホットフィルムの電気抵抗が温度に対して線形に増加していることがわかる. T_{ref} を 273.2 K とし式(2-7)を用いて各ヒートシンク温度における単位抵抗あたりの抵抗温度係数 β を求めたものが Figure 2.14 である. これら各ヒートシンクの温度 T_0 における $\Delta R/P$ と β と T_{ref} における抵抗値 R_{ref} とホットフィルムの形状より、式(2-13)を用いて熱伝導率を求めることができる. 今回用いたホットフィルムは SEM 観察より長さ $l = 9.52 \mu\text{m}$, 幅 $w = 510 \text{ nm}$, 厚さ $h = 44 \text{ nm}$ であり、300 K における $\Delta R/P$ の値 $0.27356 \Omega/\mu\text{W}$, β の値 0.001550 1/K , R_{ref} の値 208.60Ω より 300 K における熱伝導率は $41.79 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と求まる. キャリブレーションによって得られた各ヒートシンクの温度 T_0 におけるホットフィルムの熱伝導率 k_{hofilm} を Figure 2.15 に示す. 温度の上昇に伴ってホットフィルムの熱伝導率が増加しており、既存の Pt ホットフィルムの計測例[103]と同様の傾向が得られている. なお, Pt ホットフィルムは Pt を約 40 nm の厚みで蒸着した薄膜をライン状に加工しているため、ホットフィルムのエッジや薄膜内の結晶粒界における境界散乱などにより、ホットフィルムの物性はバルクのものとは異なる. 特に熱伝導率に関してはバルクのものとは絶対値が異なるだけでなく温度依存性に関しても異なる傾向を示すことを注記しておく.

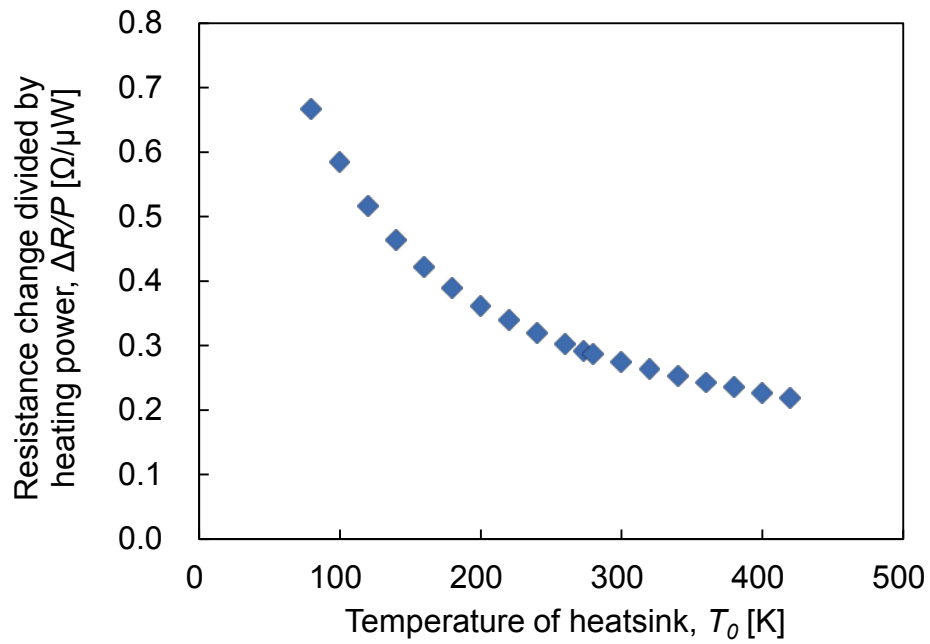


Figure 2.12 Resistance change divided by heating power $\Delta R/P$ of a hotfilm vs. temperature of heatsink T_0 .

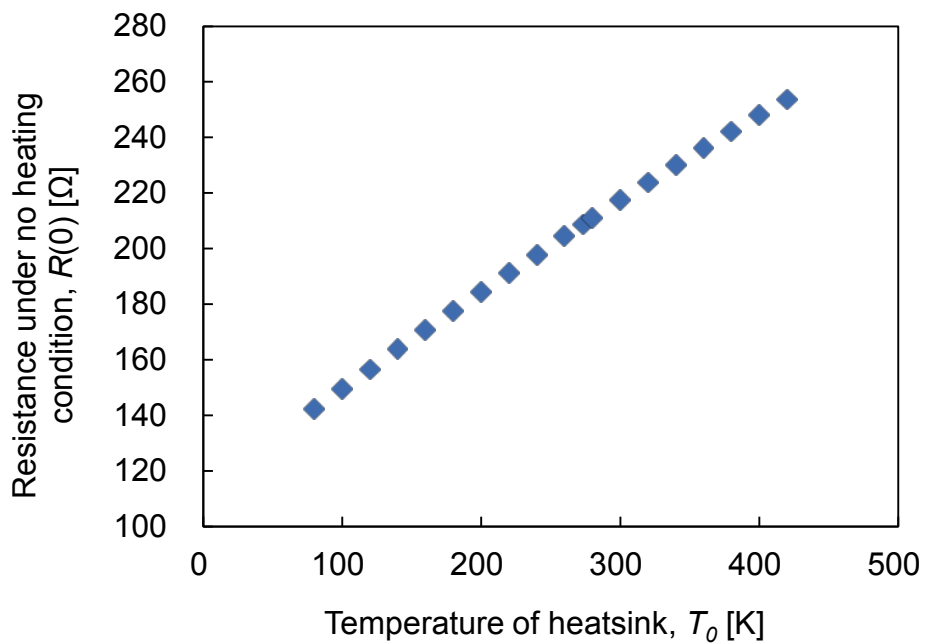


Figure 2.13 Resistance under no heating condition $R(0)$ of a hotfilm vs. temperature of heatsink T_0 .

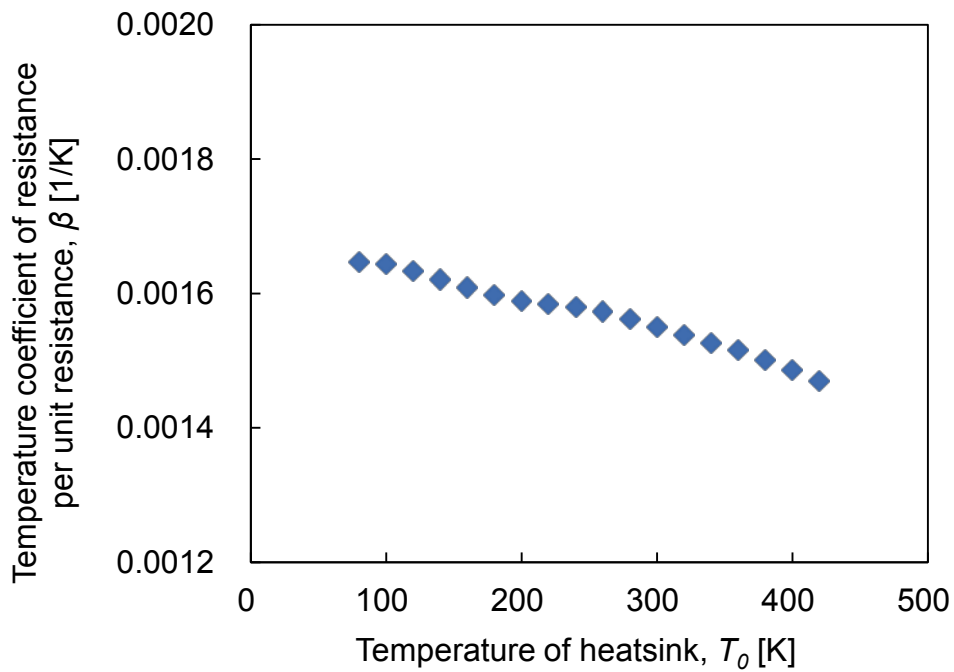


Figure 2.14 Temperature coefficient of resistance per unit resistance β of a hotfilm vs. temperature of heatsink T_0 .

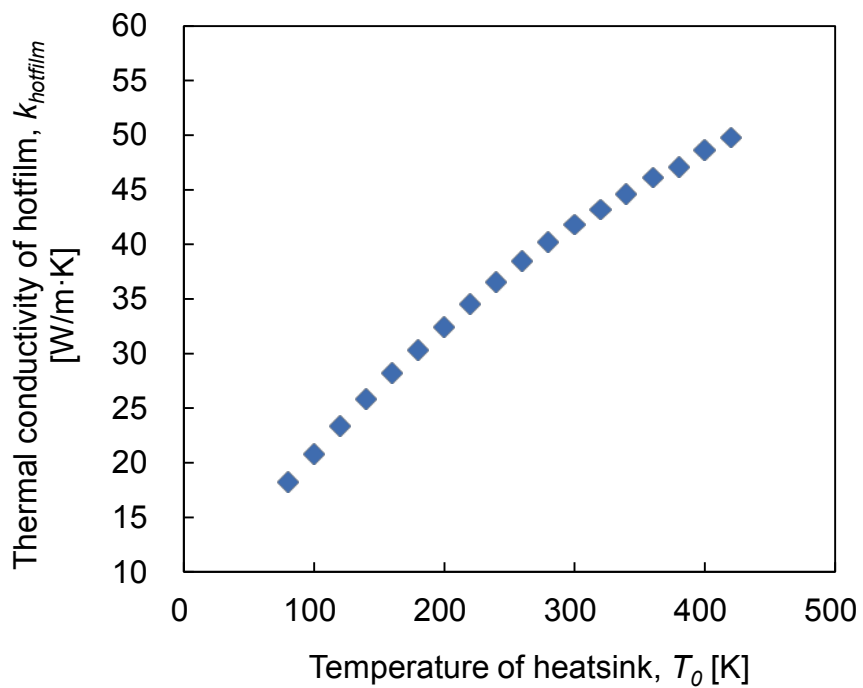


Figure 2.15 Thermal conductivity of a hotfilm vs. temperature of heatsink.

2.5.2 MWNT の計測

ホットフィルムのキャリブレーションの後，計測する熱処理を行っていない MWNT をナノマニピュレーター(kleindiek MM3A-EM)で操作するタングステンプローブでピックアップし，センサのホットフィルムとヒートシンクのために懸架する．この作業は SEM 内で行い，MWNT とホットフィルムおよびヒートシンクの接着には EBID によるカーボン堆積を用いた．Figure 2.16 にセンサに MWNT を設置した SEM 画像を示す．なお，MWNT はセンサに懸架する前に TEM (JEOL JEM-3200FSK) を用いて観察することで直径を計測している．TEM 画像を Figure 2.17 に示す．直径は MWNT の軸方向の位置によって異なるため 10 箇所程 TEM 観察によって計測して，その平均値から 90 nm であり，内径は 1.4 nm である．断面積を計算すると $6.35 \times 10^{-15} \text{ m}^2$ である．熱伝導率の計測部分であるホットフィルムとヒートシンクの間架橋部分の長さは SEM 画像から計測し 4.94 μm であり，ホットフィルムと MWNT の接点からヒートシンクまでの距離 l_1, l_2 も SEM 画像から計測し 4.96 μm と 4.56 μm と得られた．

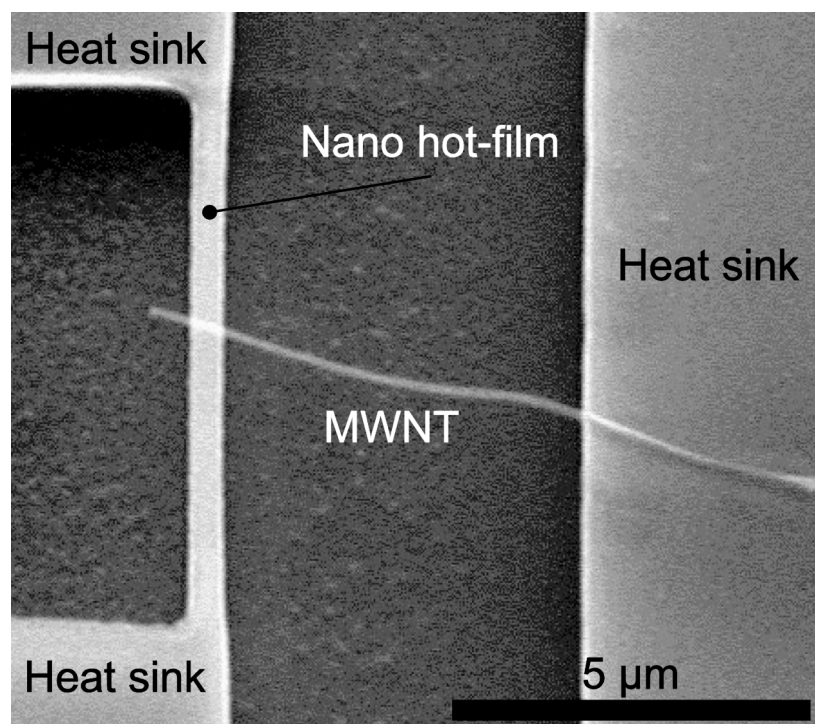


Figure 2.16 SEM image of a T-type sensor with a suspended MWNT between a Pt hotfilm and a heatsink.

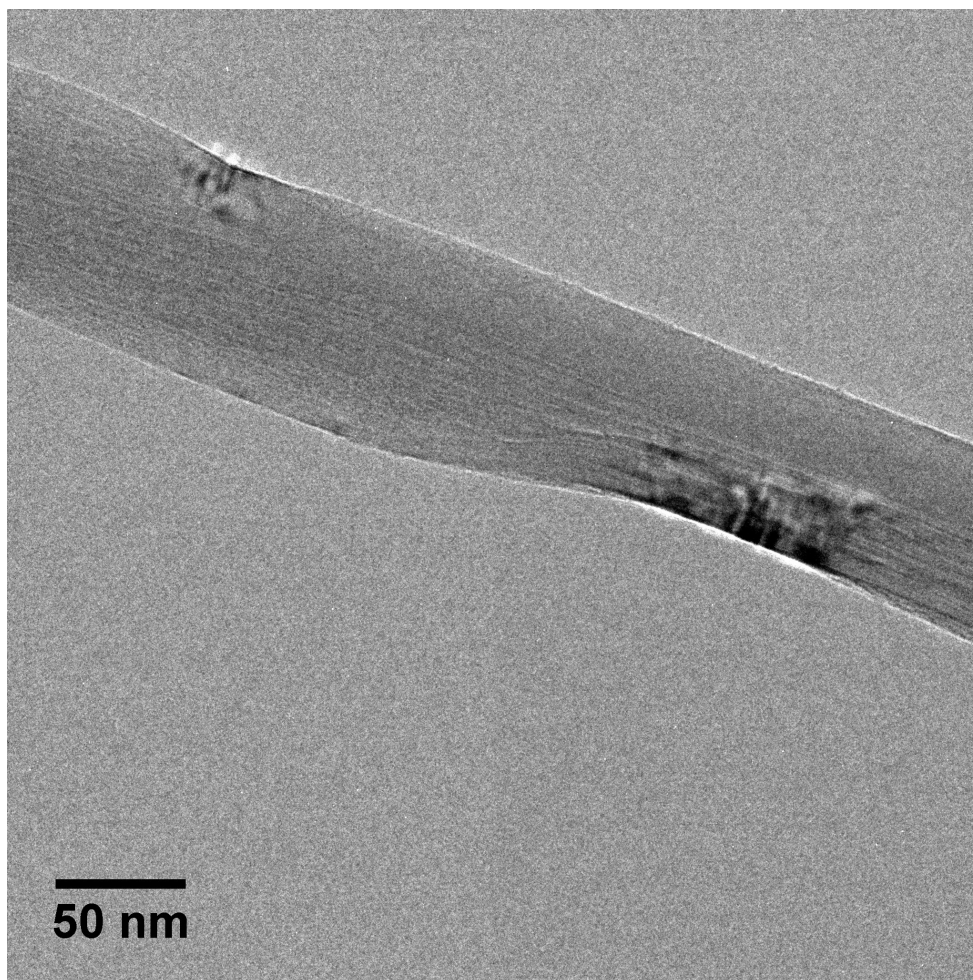


Figure 2.17 TEM image of a pristine MWNT.

MWNT を懸架した後，キャリブレーションと同様に各ヒートシンクの温度 T_0 におけるホットフィルムの電流電圧特性を計測する． $T_0 = 300\text{K}$ の時の発熱量 P とホットフィルムと抵抗 R の関係を MWNT を懸架する前の結果とともに Figure 2.18 に示す．MWNT を懸架することによって発熱量 P に対する電気抵抗の上昇が小さくなっていることがわかる．これは Figure 2.2 に示すように，MWNT が懸架されることによって MWNT を介してヒートシンクに流れる熱流が発生するためホットフィルムの発熱量に対する温度上昇が減少するためである．最小二乗法により線形関数にフィッティングすることで， $y = 0.16115x + 216.97$ の直線の式が得られ，直線の傾きから $\Delta R/P = 0.16115 [\Omega/\mu\text{W}]$ ，切片からヒートシンク温度 T_0 における加熱量 $p = 0$ のときの電気抵抗が $R(0) = 216.97$ となる． $R(0)$ の値がキャリブレーション時と若干異なるがこれは MWNT を SEM 内で懸架するために一度配線を外して付け直しているためと考えられ，ホットフィルムの物性は変わらないため計測結果に大きな影響は無い．

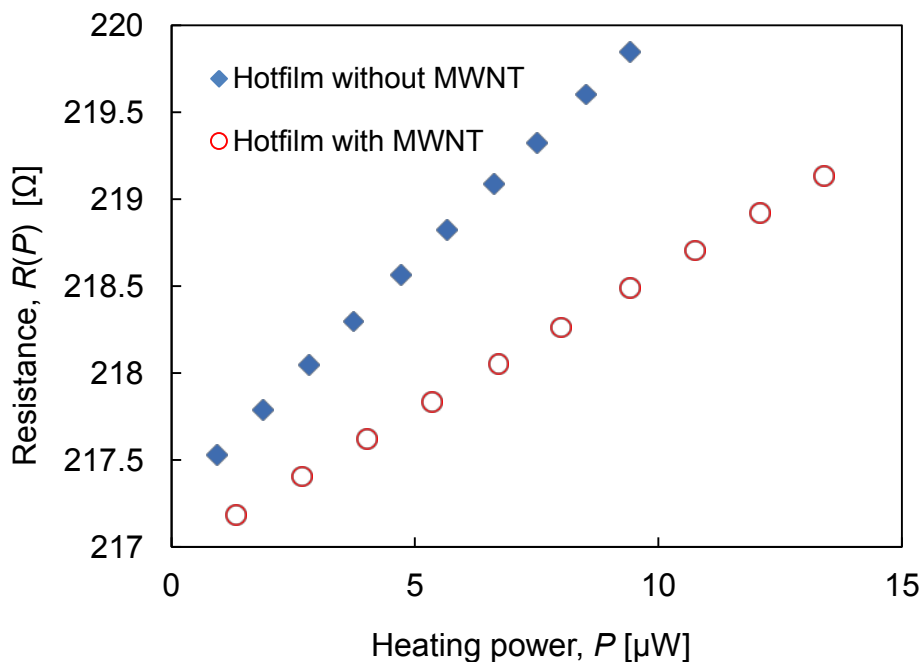


Figure 2.18 Resistance-heating power characteristics of a hotfilm with MWNT (circle plots) and without MWNT (diamond plots) when temperature of heatsink is 300 K.

キャリブレーションと同様に、この計測をヒートシンクの温度 T_0 を変化させて行い、80 K から 420 K まで (20 K 刻み) と 273.2 K において $\Delta R/P$, $R(0)$ を得た. MWNT の熱伝導率の算出に必要な各ヒートシンク温度における $\Delta R/P$ と β の値を Figure 2.19 と Figure 2.20 に示す. Figure 2.19 に示すように、MWNT を懸架することによって全温度で $\Delta R/P$ が減少している一方、Figure 2.20 の β の値はホットフィルムの物性値でありキャリブレーション時とほとんど変わらないことがわかる (変化分は計測誤差として考慮している). これらの値と前述のホットフィルムと MWNT の幾何形状を式(2-27)に代入することで MWNT の熱伝導率を求めることができ、300 K において 391 W/m·K が得られた. 詳細な検討は 2.8 節において熱処理を行った MWNT の結果と比較しながら行うが、300 K における値のみに着目すると、この値は Yang ら[17]による同程度の直径の MWNT を用いた計測結果、約 100 W/m·K よりも大きい. 1.2.5 節で述べたように、MWNT の熱伝導率は合成方法の違い等によって生じる MWNT の質で大きく異なる. そのため、この熱伝導率の違いも MWNT の質の違いであり、我々が用いた MWNT の質が Yang ら[17]よりも優れているためと大雑把には説明できる. しかしながら、我々の計測結果も MWNT の熱伝導率の理想値である約 3000 W/m·K には及ばない. 本章では MWNT の異方性に着目することでこの様に計測値が理想値よりも劣る要因を明らかにする.

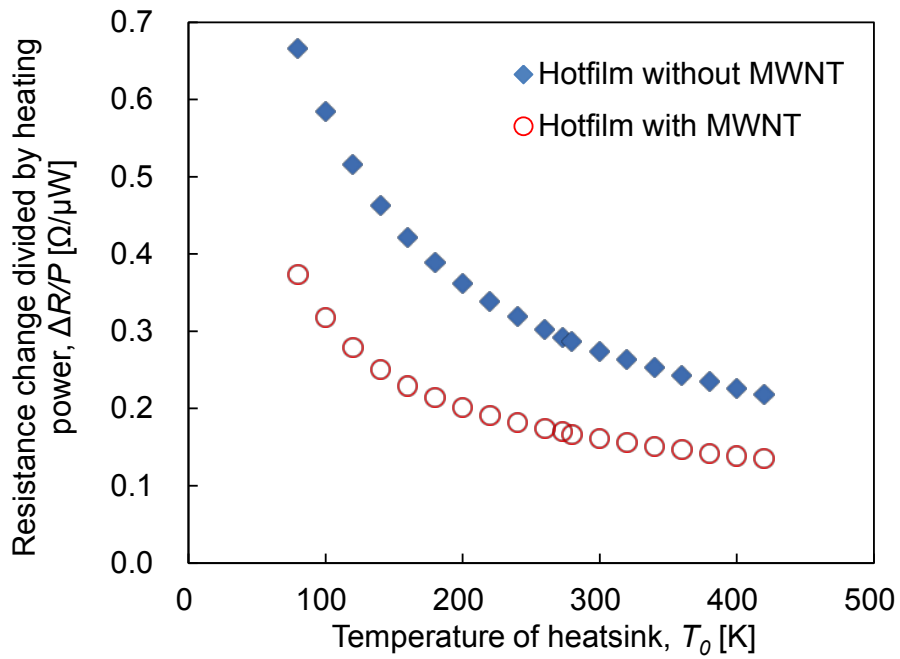


Figure 2.19 Resistance change divided by heating power $\Delta R/P$ of a hotfilm with MWNT (circle plots) and without MWNT (diamond plots) vs. temperature of heatsink T_0 .

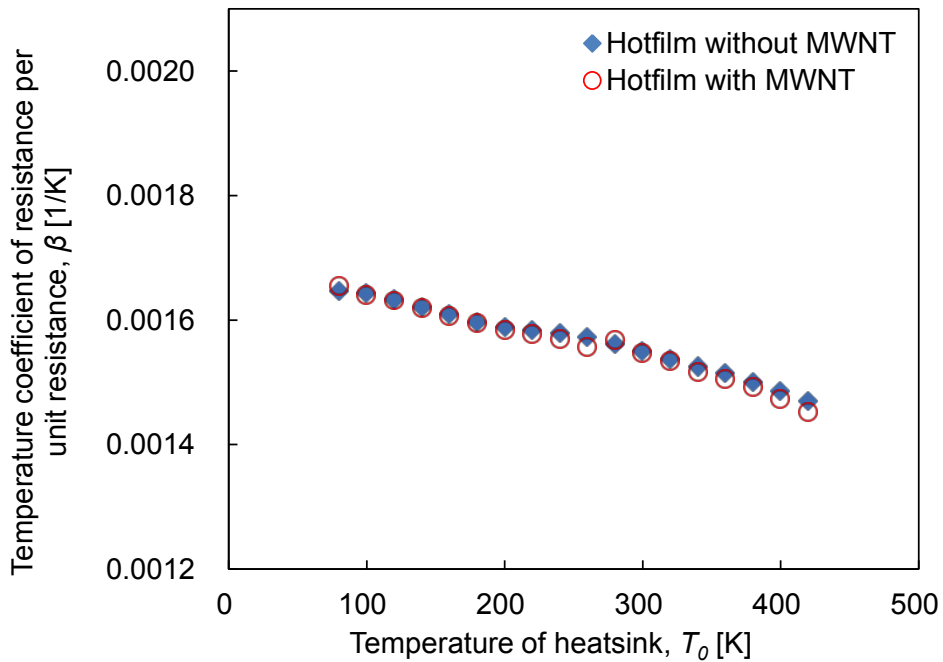


Figure 2.20 Temperature coefficient of resistance per unit resistance β of a hotfilm with MWNT (circle plots) and without MWNT (diamond plots) vs. temperature of heatsink T_0 .

2.6 熱酸化による欠陥の導入

2.6.1 熱処理の方法

MWNT を大気中加熱することによって欠陥を導入する。実験の手順を Figure 2.21 以降に示す。ここで用いる MWNT は保土ヶ谷化学工業から提供されたものであり、直径は 60 nm から 120 nm、長さは 8 μm から 15 μm 程度の試料である。

- 1) 提供された MWNT は複数のチューブが固まった粉状である。エタノールに入れる。
- 2) 超音波洗浄機を用いて分散させることで孤立した状態にする。
- 3) 75 $^{\circ}\text{C}$ に設定したホットプレートに置いてエタノールが乾くまで 20 分ほど待つ。
- 4) 試料を大気中加熱する。

【装置】 マッフル炉 (ISUZU EPTR-26K)

【条件】 490 $^{\circ}\text{C}$, 1 時間。

- 5) 超音波洗浄機を用いてエタノール中に分散
- 6) スポイトで TEM グリッド (Gilder Support Grid Mesh 3.05 mm G2000HS) に滴下する。
- 7) 約 5 μm の計測範囲の欠陥が TEM で観察できるように SEM (FEI Versa 3D) を用いて MWNT の端から 6 μm 以上が TEM グリッドの貫通孔上にあるものを探し、グリッド上の場所を記録しておく。
- 8) 7) で探しておいた MWNT の貫通孔部分の欠陥を TEM (JEOL JEM-3200FSK) で観察する。

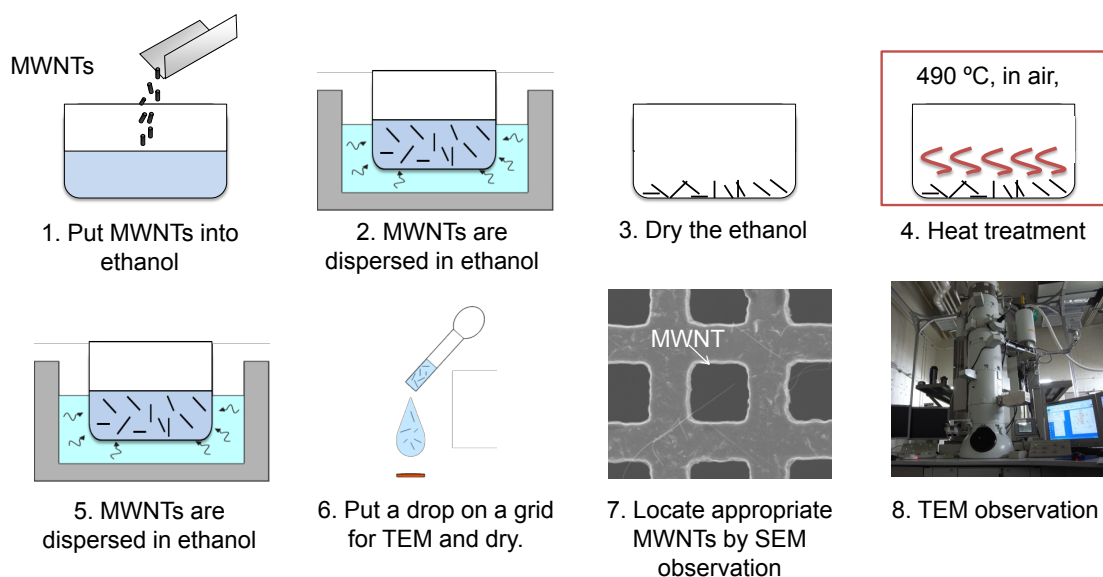


Figure 2.21 Schematics of heating treatment procedure.

2.6.2 加熱温度の決定

今回用いた加熱温度 490 °C は事前に実験を行って決定している。具体的には、MWNT 分散液を目印となる傷を付けた Si 基板に滴下、自然乾燥させた後 SEM で観察した (Figure 2.22) 物を複数個準備しておき、マッフル炉で温度を変えてそれぞれ 1 時間加熱した物を SEM で再び観察した。加熱温度は MWNT の大気中酸化を行っている論文[104]を参考に 450 °C, 500 °C, 550 °C で行った。500 °C 以上の温度で MWNT が燃えて失くなっていた (Figure 2.23) ので、460 °C から 490 °C まで 10 °C 刻みで加熱、観察を行った。この温度で MWNT が酸化によって失くならないことを確認し、MWNT が消えてしまわない条件の中で最も加熱度の大きい条件 490 °C を今回の欠陥導入に用いた。

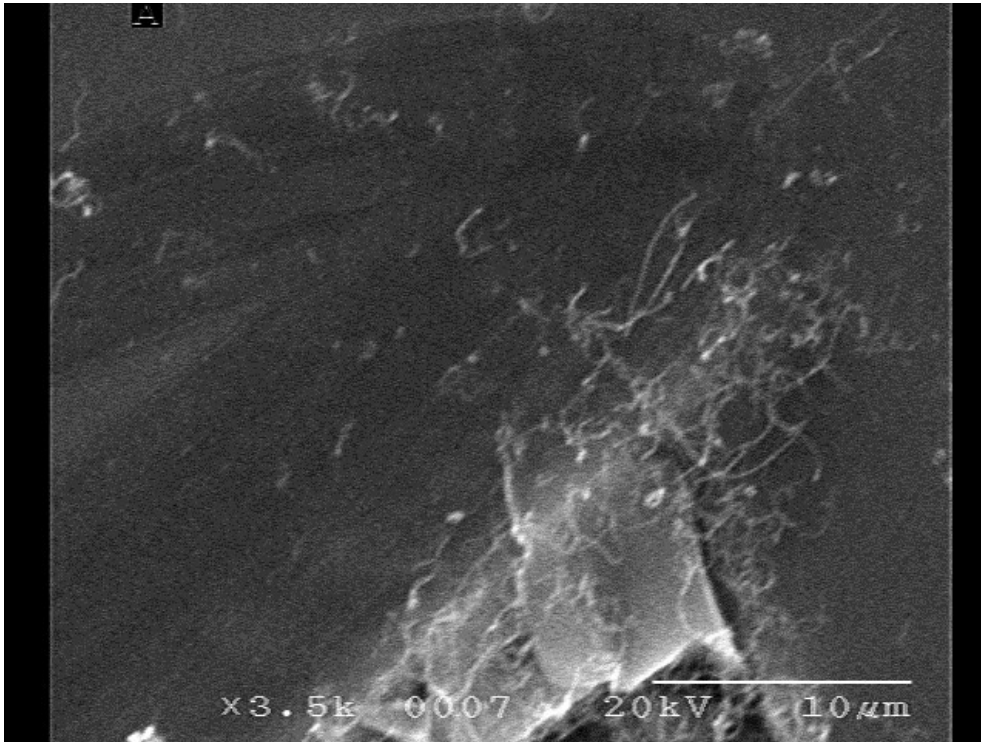


Figure 2.22 SEM image of MWNTs on Si substrate before heat treatment.

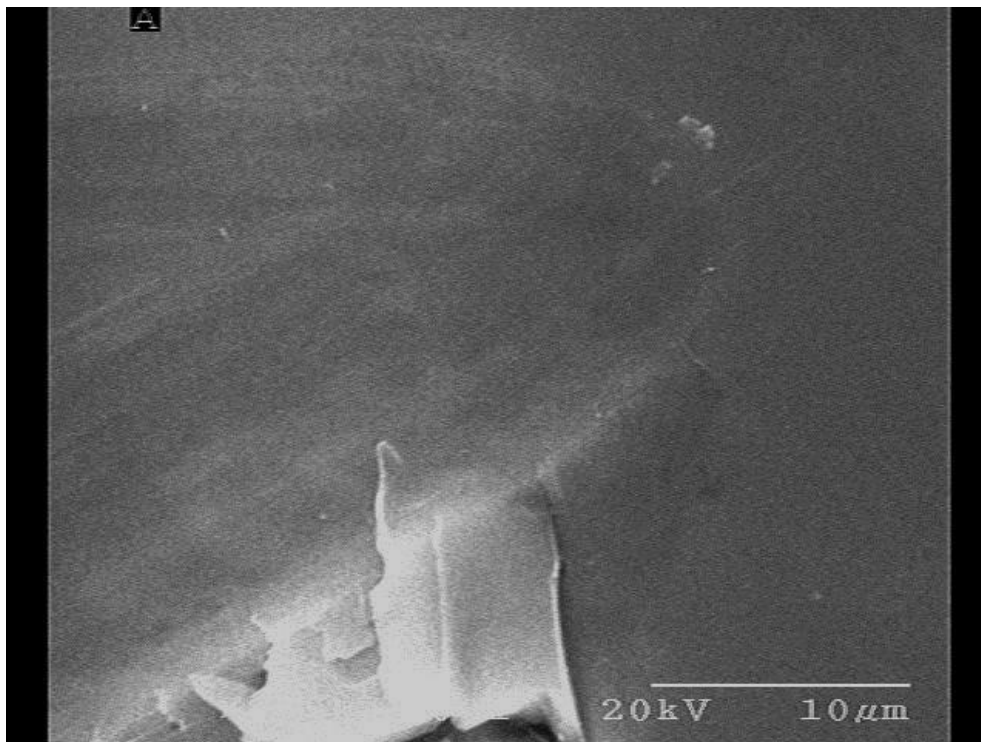


Figure 2.23 SEM image of Si substrate after heat treatment at 500 °C.

2.7 TEM 観察による欠陥の評価

熱処理した MWNT を複数本 TEM で観察することによって、大別して Figure 2.24 に示すような 2 種類の欠陥が MWNT の外層に発生していることがわかった。一方は(a)のように MWNT の全周に亘る欠陥。もう一方は(b)のように 50 nm×50 nm 程度の範囲に限られた欠陥である。また、このような欠陥が全長に亘って存在するわけではなく熱処理を行った MWNT でも欠陥が導入されていない部分も多く存在する。Figure 2.25 に熱処理を行った MWNT の欠陥が無い部分と熱処理を行っていない MWNT の比較画像を示す。どちらもグラファイト状の層構造による縞が同様にみられ、TEM で観察可能な違いは見られない。このことから熱処理によって発生する欠陥は局所的なものであるということが言える。

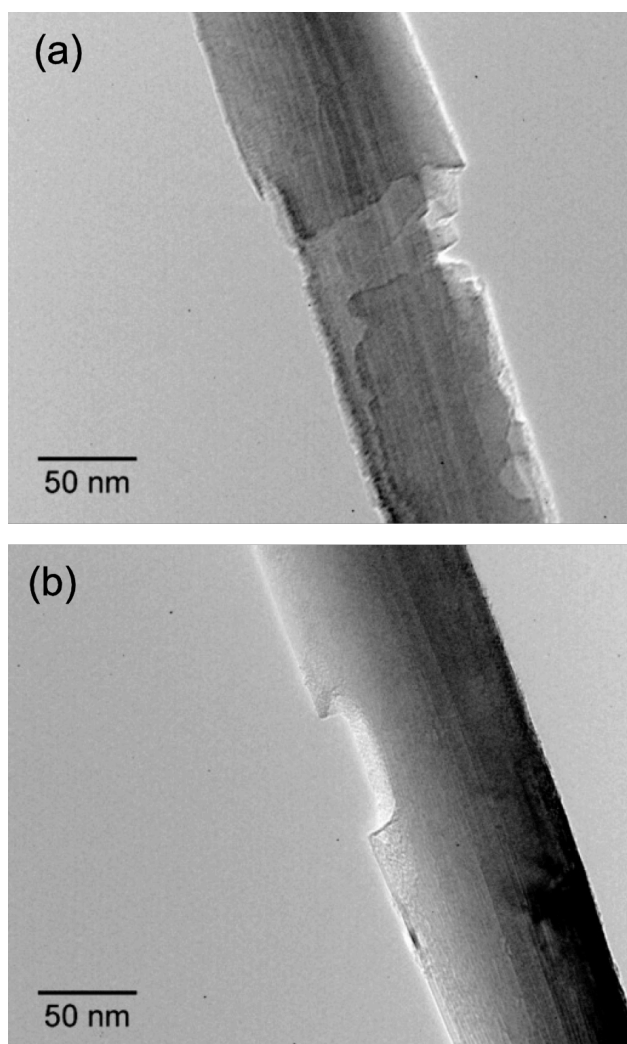


Figure 2.24 TEM images of outer shell defects in MWNT. (a) Defect covers the whole circumference and (b) confined defect in which an area 50 nm × 50 nm of the outer shell is lost.

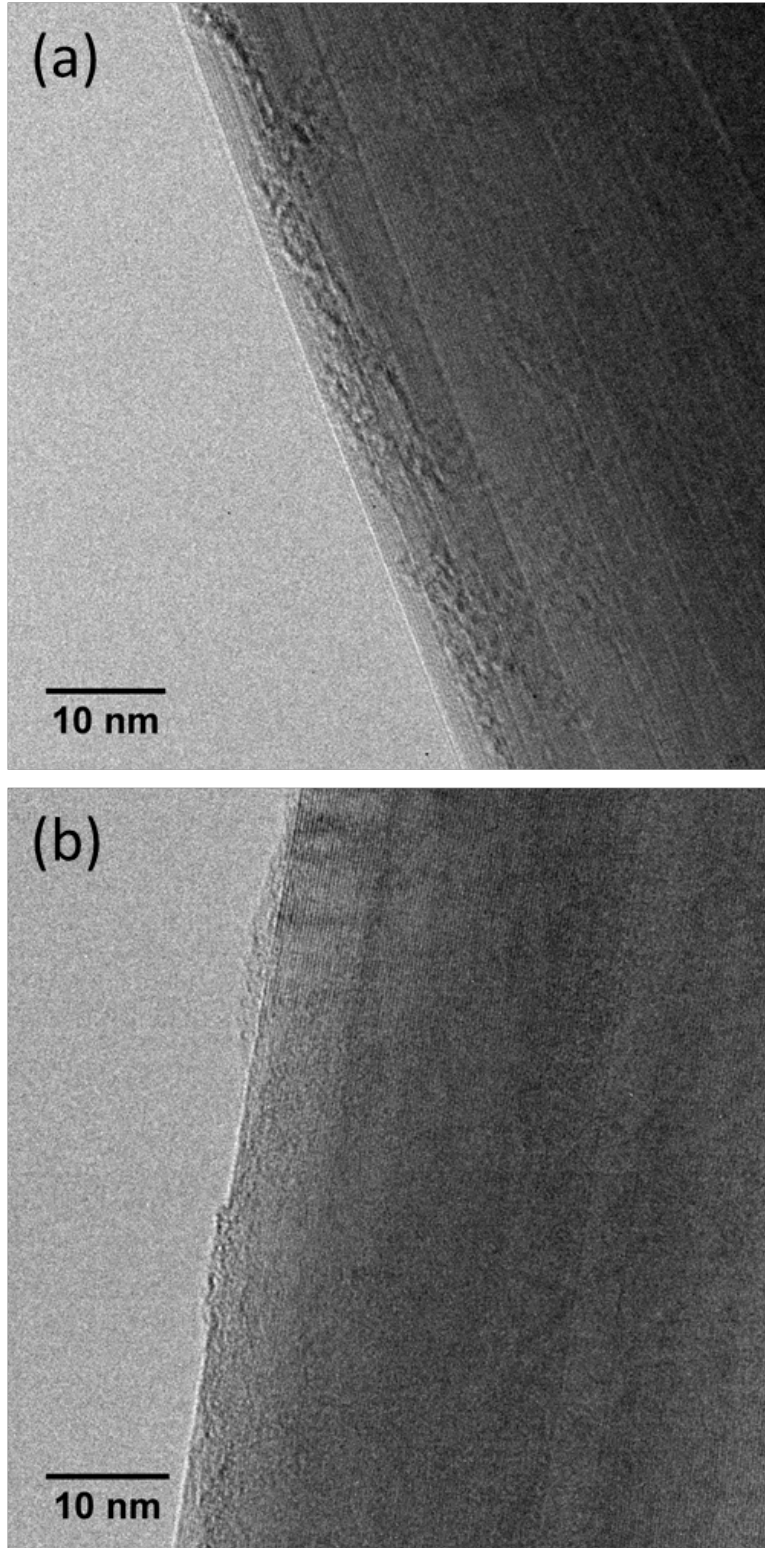


Figure 2.25 High magnification TEM images of outer shells of not-defective parts of (a) a MWNT after heat treatment (b) a MWNT without heat treatment.

熱処理した MWNT の熱伝導率を計測する前に欠陥の位置と形状を把握する。Figure 2.26 に本研究で用いた MWNT の SEM 画像と欠陥の位置、各欠陥の TEM 画像を示す。TEM 観察の結果、この MWNT には Figure 2.24(a) のような全周に亘る欠陥が 2 個、Figure 2.24(b) のような全周に亘らない欠陥が 10 個確認された。Figure 2.26 中の赤い線は全周に亘る大きな欠陥、黒い線はそれ以外の欠陥の位置を示している。また、今回熱処理を行った MWNT を 2 本計測したが、もう一方の MWNT も同様に欠陥の位置と形状を TEM で観察している。こちら MWNT に関しては全周に亘らない欠陥が 4 つのみで全周に亘る欠陥は存在しなかった。これら 2 本の MWNT の欠陥の位置とサイズを Table 2.1 に示す。ここで、欠陥の位置は MWNT をセンサに懸架した状態でのヒートシンクからの距離で表している。なお、各欠陥が複雑な形状をしていることからサイズはおおよその値であり、半径方向のサイズが TEM で判別不能なものは全欠陥の平均値から推定して 10 nm としている。

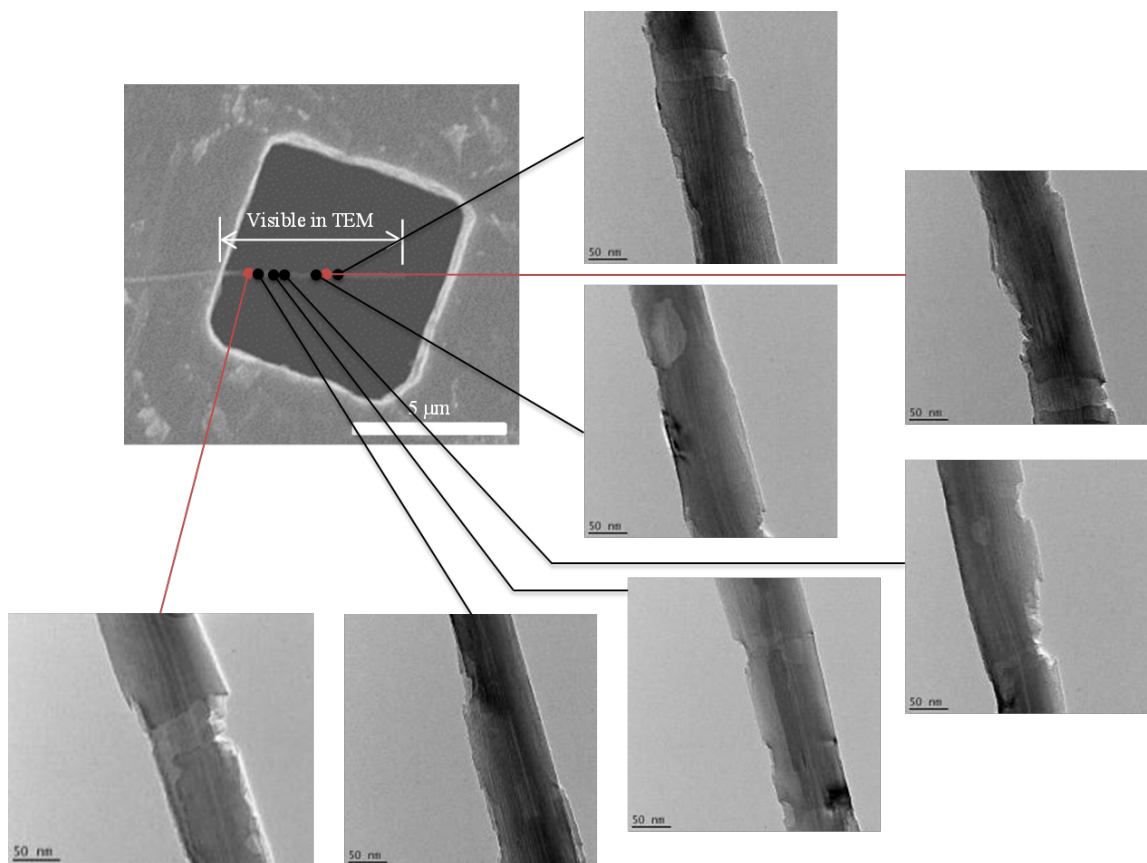


Figure 2.26 Positions of defects are indicated in a SEM image of a MWNT on TEM grid. Red lines show positions of two large defects which covers the whole circumference of MWNT. TEM images show shape of defects. Scale bar in TEM images show 50 μm.

Table 2.1 Positions and dimensions of defects of two measured MWNTs.

	Distance from heat sink [μm]	Length in nanotube axis direction [nm]	Length in circumferential direction [nm]	Length in radial direction [nm]
MWNT with whole circumferential defects	3.65	190	20	11
	3.5	50	whole	15
	3.4	100	30	19
	3.1	40	25	8
	1.9	100	10	10
	1.8	50	20	7
	1.65	110	6	6
	1.5	30	17	5
	1.4	40	8	4
	1.25	40	10	10
MWNT with only confined defects	0.85	250	16	8
	0.8	50	whole	19
	3.15	15	4	3
	2.0	10	3	3
	1.5	50	10	10
	0.7	55	20	12

Table 2.1 の各欠陥のサイズから欠陥部分の欠けた部分の容積を計算することができる。全周に亘る欠陥を有する MWNT では欠陥部分の容積を合計すると欠陥がなかった場合の MWNT の体積の 2.8%、全周に亘る欠陥の無い MWNT では 0.2%と得られた。これら熱処理を行って欠陥を導入した MWNT と比較するために 2.5 節で示した処理を加えていないナノチューブの計測も行った。それぞれの形状や欠陥の量などをまとめたものを Table 2.2 に示す。なお、MWNT の直径と内径は欠陥のない部分を TEM 観察によって 10 箇所程度計測し、その平均値を用いている。また、熱伝導率の直径依存性[16, 17]の影響を除いて議論するため同程度の直径の物を計測している。熱伝導率の計測部分であるホットフィルムとヒートシンクの間架橋部分の長さは SEM 画像から計測している。

これ以降、本研究ではこれら 3 つの試料を「全周に亘る欠陥を有する MWNT」、「全周に亘らない欠陥のみの MWNT」、「欠陥の無い MWNT」と呼ぶ。

Table 2.2 Characteristics of measured MWNTs.

	Outer/inner diameter (nm)	Length of measured section (μm)	Maximum defect depth (nm)	Number of defects	Void volume ratio
MWNT with whole circumferential defects	93/1.8	4.99	19	12	2.8%
MWNT with only confined defects	95/2.5	5.10	12	4	0.2%
Pristine MWNT	90/1.4	4.94			

2.9 熱伝導率の計測結果

全周に亘る欠陥を有する MWNT, 全周に亘らない欠陥のみの MWNT, 欠陥の無い MWNT の計 3 本の試料の熱伝導率計測結果を Figure 2.27 に示す. 縦軸が各 MWNT の熱伝導率, 横軸は熱伝導率計測時におけるヒートシンクの温度である. なお, これら 3 種類の MWNT の計測にはそれぞれ異なるセンサを用い, ホットフィルム の検定, MWNT のピックアップ, MWNT の測定を 2.5 節と同様に行っている. 熱伝導率の計測は 80 K から 420 K で 20 K 刻みで行っている.

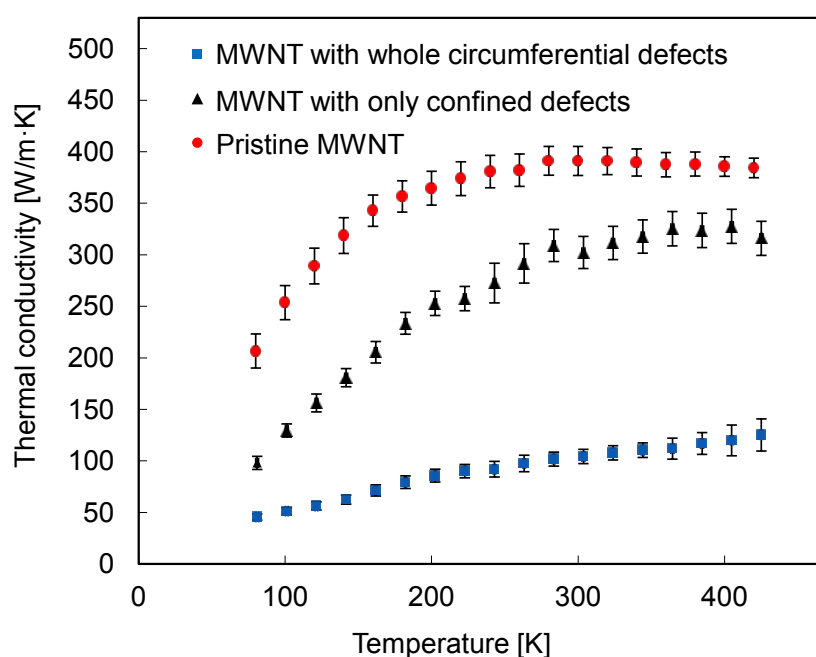


Figure 2.27 Thermal conductivities of MWNT with whole circumferential defects (square plots), MWNT with only confined defects (triangle plots), pristine MWNT (circle plots).

欠陥の無い MWNT の計測結果を見ると, 80 K における 207 W/m·K から温度の上昇に伴って熱伝導率が増加し, 300 K において最大値 391 W/m·K を示し, それ以上の高温ではわずかに減少している. フォノンが主な熱キャリアである固体において, その熱伝導率は式 (1-3) のようにフォノンの比熱 C , フォノンの速度 v , フォノン平均自由行程 l_{PMFP} の積で表される. 一般に低温において比熱は高温になるほど温度 T の 3 乗に従って増加するため, それに伴って熱伝導率が増加する. 高温においてはフォノンの数が T に依存して増加するためフォノン同士の衝突 (フォノン-フォノン散乱) の機会が増えてフォノンの平均自由行程 l_{PMFP} が T^{-1} に依存して短くなり, そのために熱伝導率が低下する. このような熱伝導率の温度依存性は物質の種類や欠陥などのフォノンの散乱要因によって異なる. 今回得られ

た欠陥無しの MWNT の熱伝導率の温度依存性は Yang らの計測結果と一致しており[17], 100 nm 程度の直径を持つ MWNT においてはおよそ今回のような温度依存性を示すとと言える.

全周に亘る欠陥を有する MWNT は他の 2 種類の MWNT に比べて, 全温度範囲において低い熱伝導率を示しており, この温度範囲では熱伝導率のピークが現れていない. 300 K における熱伝導率は 103 W/m·K であり, 体積比率にしてわずか 2.8%の欠陥で欠陥の無い MWNT に比べて 74%も熱伝導率が減少している. これは, Figure 2.1 で示したように, 欠陥の無い MWNT においては主に外層を流れていた熱流が欠陥の部分で外層から内層へ移動するため, 層間の大きな熱抵抗の影響が顕在化しているためである. 外周に亘る欠陥による熱伝導率の大幅な熱伝導率の減少は Chang らの計測[105]でも現れており, [105]では MWNT を曲げているうちに外層が裂けることで熱伝導率が 70%減少している.

全周に亘らない欠陥のみの MWNT の結果を見ると, 全温度において, 熱伝導率が欠陥の無い MWNT よりも低いことがわかる. これは, 熱処理で導入された欠陥においてフォノンが散乱されるため, フォノンの自由行程が短くなることで式(1-3)に従って熱伝導率が減少しているためと考えられる. また, 低温において, 温度上昇とともに熱伝導率が増加する傾向を欠陥無し MWNT と同様に示しているが, 300 K で 303 W/m·K を示した後, 300 K を超えても熱伝導率が増加し続け, 400 K において熱伝導率のピーク値 328 W/m·K を示している. このような熱伝導率のピーク温度の高温側へのシフトも不純物や欠陥などのフォノン-フォノン散乱以外の散乱要因によってフォノン自由行程が短くなった場合に見られる現象と同様のものである[106].

2.10 考察

2.10.1 異方性を考慮した熱伝導シミュレーション

欠陥の無い MWNT と全周に亘る欠陥を有する MWNT の熱伝導率の計測結果より, 全周に亘る欠陥を有する MWNT では層間方向の大きな熱抵抗のために 74%も熱伝導率が減少することが明らかになった. この結果は MWNT の層間方向は弱い分子間力によって熱を伝えているため層間方向の熱伝導率が低いためと考えられる. 従って, この熱伝導率の異方性による全周に亘る欠陥を有する MWNT の熱伝導率の大きな減少のメカニズムを調べるとともに, 層内方向と層間方向の熱伝導率を求めるために数値計算を行った. 手順を Figure 2.28 に示す.

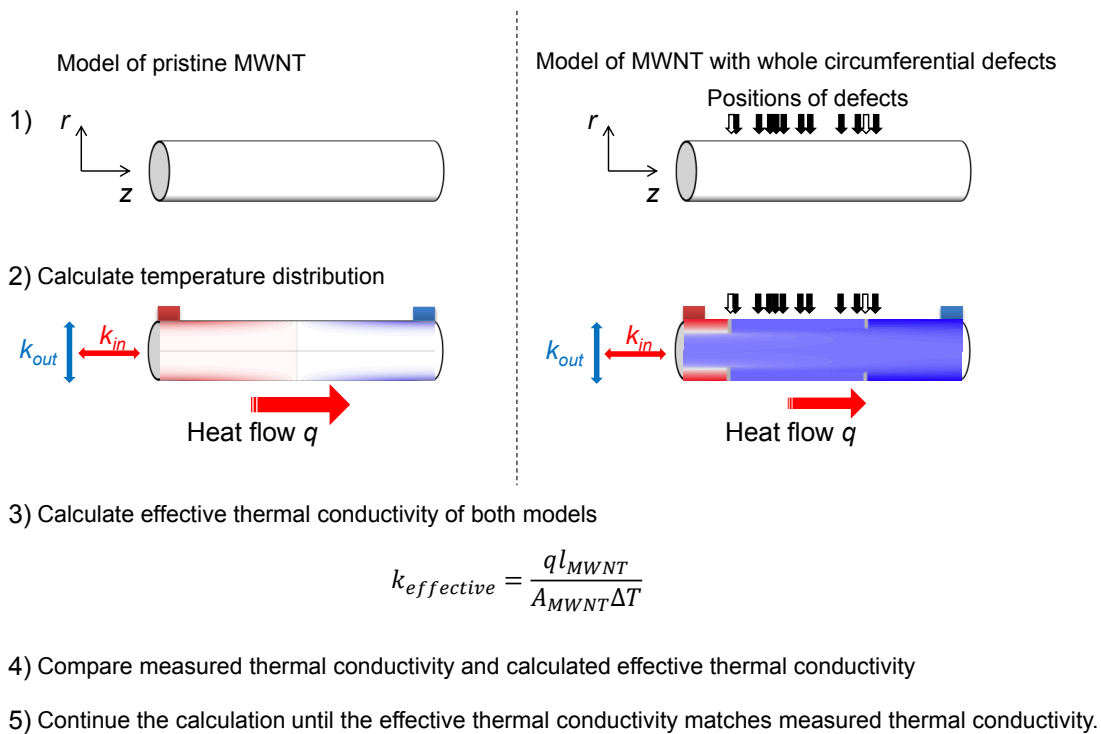


Figure 2.28 Schematic of simulation procedure.

- 1) 二次元の円筒座標を用いて欠陥の無い MWNT と全周に亘る欠陥を有する MWNT をモデル化する。なお、白い矢印が全周に亘る欠陥の位置、黒い矢印はそれ以外の欠陥の位置を示している。
- 2) 層内方向 (z 方向) の熱伝導率 k_{in} と層間方向 (r 方向) の熱伝導率 k_{out} に任意の値を適用して、モデルの最外層の両端 250 nm の範囲をそれぞれ 310 K と 300 K とし、熱伝導方程式を数値的に解くことでナノチューブ内の温度分布と軸方向の熱流 q を計算する。ここで、2つのモデルには同じ k_{in} と k_{out} の値を用いる。
- 3) それぞれの MWNT で得られた熱流 q と MWNT の長さ l_{MWNT} 、断面積 A_{MWNT} 、両端の温度差 ΔT を用いることで、2つのモデルに対してそれぞれ有効熱伝導率 $k_{effective}$ を求める。
- 4) 計算によって得られた有効熱伝導率 $k_{effective}$ と実験で得られた熱伝導率を比較する。
- 5) $k_{effective}$ が実験による計測値と異なる場合は k_{in} と k_{out} を変更し、 $k_{effective}$ が実験による計測値と一致するまで 2) から 5) を繰り返す。

以下、計算方法を示す。Figure 2.28 の 1) の様に座標を定義した 2 次元の円筒座標系の定常熱伝導方程式に、層内方向 (z 方向) の熱伝導率として k_{in} と層間方向 (r 方向) の熱伝導率として k_{out} を導入すると、

$$k_{out} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + k_{in} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = 0 \quad (2-28)$$

となる[107]. T は $r=r$, $z=z$ における温度である. ここで, 微小量 Δr , Δz を用いて空間に関して中心差分近似を適用することで, この微分方程式の差分近似は

$$k_{out} \left(\frac{T_{r+\Delta r, z} - 2T_{r, z} + T_{r-\Delta r, z}}{\Delta r^2} T_{r+\Delta r, z} + \frac{1}{r} \frac{T_{r+\Delta r, z} - T_{r-\Delta r, z}}{2\Delta r} \right) + k_{in} \frac{T_{r, z+\Delta z} - 2T_{r, z} + T_{r, z-\Delta z}}{\Delta z^2} = 0 \quad (2-29)$$

と得られる. さらに, $T_{r, z}$ について数値的に解くことで MWNT 内の定常状態の温度分布が得られる. また, r 方向に MWNT の最内層から最外層を m 分割し, 最内層を $i=0$, 最外層を $i=m$ と表し, さらに z 方向に MWNT の長さを n 分割し MWNT の両端を $j=0$, $j=n$ とし, MWNT における位置を r_i , z_j のように i, j を用いて定義する. 座標の定義を Figure 2.29 に示す. Figure 2.29 は煩雑とならないように簡略化しており, 実際の MWNT の形状とは異なる. また, 欠陥も全周に亘る欠陥が 1 つのみの概略図を示している. z 軸方向の単位時間あたりの伝熱量 q は

$$q = -k_{in} A / \Delta z \sum_{i=0}^m (T_{i, j+1} - T_{i, j}) \quad (2-30)$$

と表すことができる. ここで, $T_{i, j}$ は $r=r_i$, $z=z_j$ における温度である. 熱流 q を計算する際の軸方向の位置は $j=n/2$ として中心位置を用いた.

境界条件として, MWNT の最外層, 最内層, 両端には断熱境界を適用する. また, 全周に亘る欠陥が存在する部分も断熱境界を適用する. すなわち, 断熱境界の適用箇所は Figure 2.29 の太線部分である.

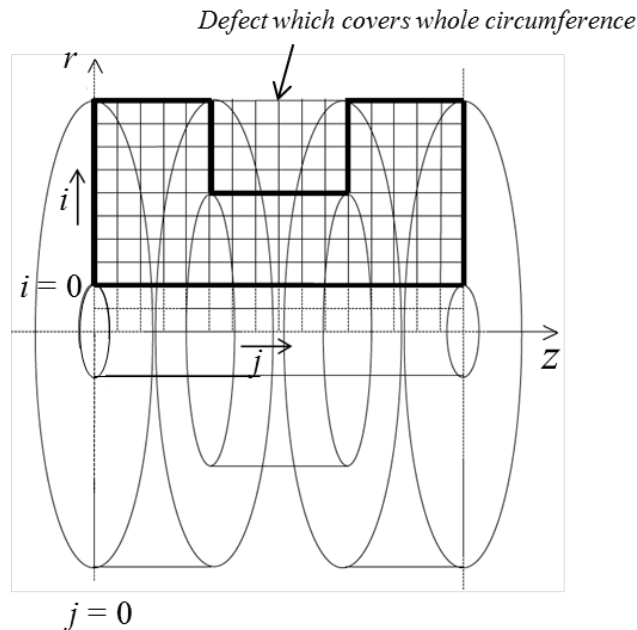


Figure 2.29 Schematic view of definition of the coordinate where the application surface of adiabatic boundary conditions is shown as thick line.

また、全周に亘らない欠陥に関しては円周方向の大きさに応じて k_{in} と k_{out} を減少させる。例えば、全円周の 50% に亘る欠陥であれば欠陥が存在する位置の k_{in} と k_{out} を 50% 減少させることとする。このようにするのは、本考察では 2 次元円筒座標系を用いているために全周に亘らない欠陥のような形状に断熱境界を適用することが出来ないためであり、熱伝導率を減少させることで熱コンダクタンスの減少を再現するようにしている。また、 Δr 、 Δz はそれぞれ 0.34 nm と 10 nm となるよう m, n を定義した。

結果、 $k_{in} = 1800 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と $k_{out} = 0.05 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ が最も良く実験結果を再現する熱伝導率として得られた。この k_{in} と k_{out} を適用した際に得られるモデル計算の温度分布を Figure 2.30 に示す。(a) が欠陥無しの MWNT、(b) は全周に亘る欠陥を有する MWNT のモデル計算の結果である。上方向が円筒座標における r 方向で上に行くほど外層であり、左右方向が円筒座標における z 方向である。(b) における白い矢印は全周に亘る欠陥の位置、黒い矢印はそれ以外の欠陥の位置を示している。まず、(a) では層間の低い熱伝導率のために内層にはほとんど熱が伝わらず、その分外側の層が大きな温度勾配を形成し主に熱を輸送していることがわかる。しかし、内層が熱を運んでいないために各層は $1800 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と高い熱伝導率を有しているにも関わらず $k_{effective}$ は $390 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と得られている。一方、(b) では欠陥の無い MWNT においては外側を主に流れていた熱流が欠陥によって熱抵抗の大きな層間を伝わらざるを得ないため、層間方向に温度勾配が形成されていることが観察できる。このために大きく熱伝導率が減少し $k_{effective}$ は $113 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ が得られており、実験における熱伝導率の大幅な減少のメカニズムを得られた熱伝導率の異方性によって説明することができた。

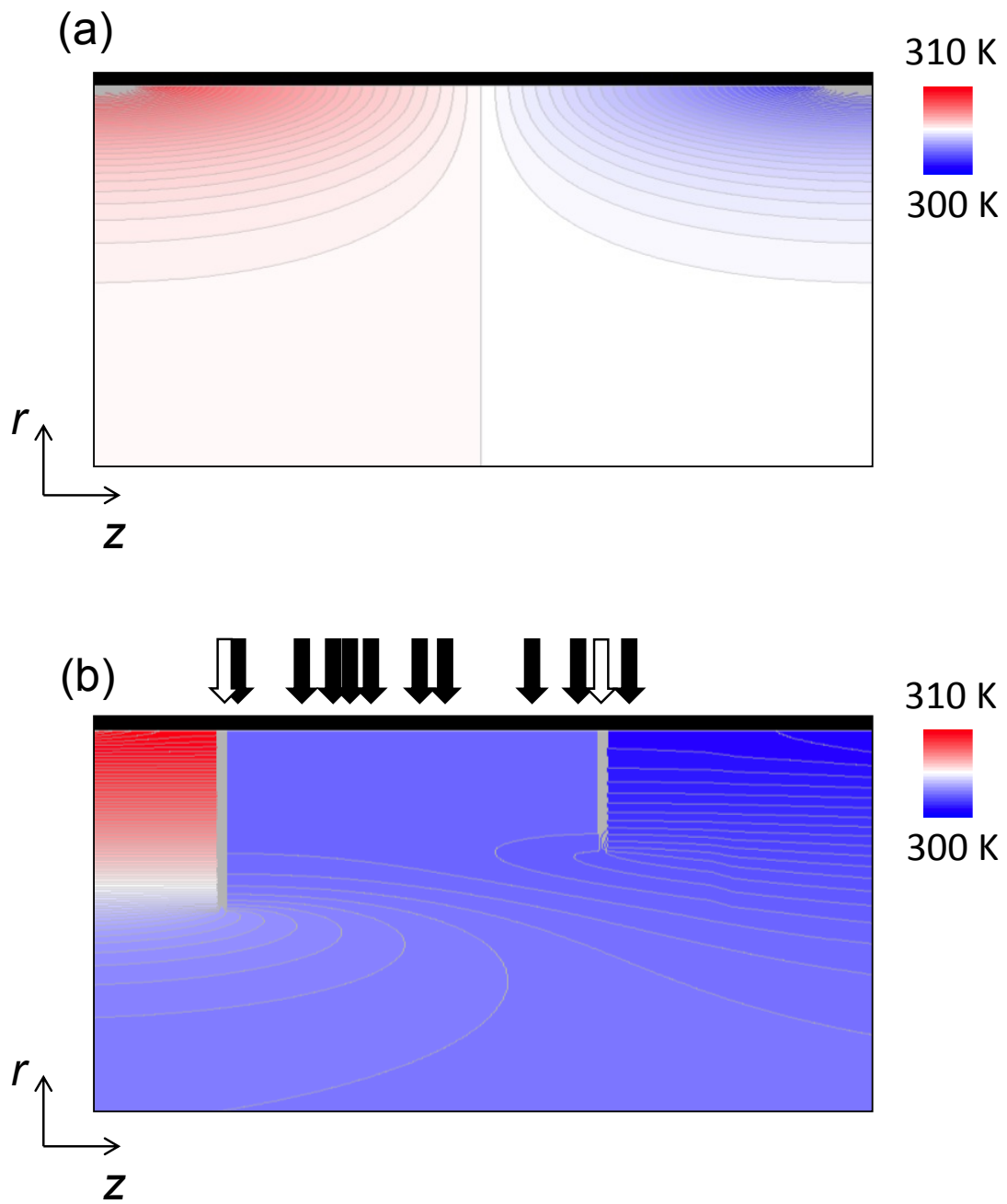


Figure 2.30 Temperature distribution obtained using $k_{in} = 1800 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ and $k_{out} = 0.05 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ from (a) model of pristine MWNT and (b) model of MWNT with whole circumference defects, respectively.

2.10.2 層間のギャップの影響

今回得られた MWNT の層間方向の熱伝導率 $k_{out} = 0.05 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ は、グラフェンが層状になっており、近い構造を有するグラファイトの層間方向の熱伝導率 $1.5 - 5 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [54, 108] に比べて一桁以上小さい。Figure 2.31 に熱処理を行っていない同一の MWNT から得られた TEM 画像を 2 つ示す。Figure 2.31 (a) のように層間に隙間がなく、グラフェン層が均一に積層している部分と Figure 2.31 (b) のように層間に隙間が存在する部分が存在することがわかった。本研究で用いた MWNT と同様に CVD 法によって合成された MWNT を用いた研究でもこのような構造が観察されている[38]。また、MWNT は形状がチューブ状に限定されるため、グラファイトよりも隙間が生じやすいと考えられる。この MWNT の層間に存在する空隙のために層間方向の熱伝導率が低く得られていると考えられる。さらに隙間の量が MWNT の合成方法によって異なるために MWNT 毎に熱伝導率の異方性が異なり、MWNT の熱伝導率の大きな個体差の一因となっている可能性がある。また、このような層間の隙間はフォノン境界散乱を発生させる要因にもなり、さらに層間方向の熱伝導率を減少させていると考えられる。例えば、数層のグラフェンに関する数値計算によって層間方向のフォノン自由行程が減少するために面外方向の熱伝導率に関して $0.1 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と低い値[98]が報告されている。また、多層グラフェン (FLG) を用いた実験によって、層数が 100 層程度 (厚さ 35 nm) の FLG において $0.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ と x 線回折を用いた手法で求められ[102]、層数が 1 から 5 層の FLG を走査型熱顕微鏡を用いて計測した報告では、計測結果を説明するために層間方向の熱伝導率として $0.013 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ から $0.06 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の推定値が用いられている[103]。本研究で用いた MWNT は直径が 90 nm 程度であり、層間方向に境界が最外層と最内層にのみ存在するならば境界散乱の影響は小さいはずであるが、ギャップ構造のために層構造が数 nm で途切れている部分が見られ、このような部分では層構造が途切れることによって境界散乱が発生し、熱伝導率が減少していると考えられる。

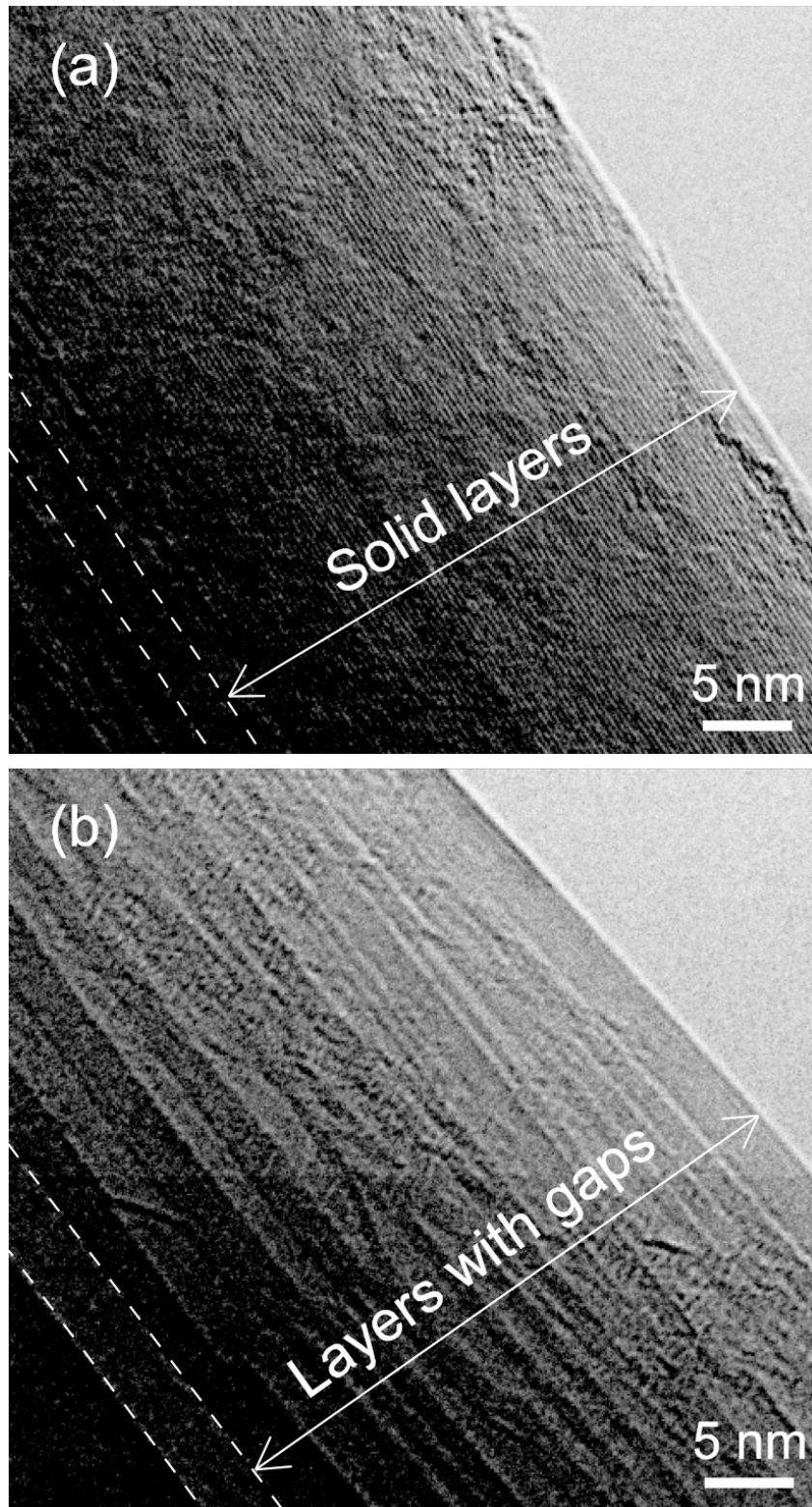


Figure 2.31 TEM images of a pristine MWNT (a) section showing normal structure of graphitic shells and (b) section showing gaps between shells. The dashed lines mark the inner diameter of the MWNT.

2.11 まとめ

既存の研究によって、MWNT が直径が大きいほど熱伝導率が小さくなる直径依存性を示す理由は熱伝導の異方性にあるであろうと定性的には議論されてきた。しかしながら、MWNT の層間方向の熱伝導率は計測が難しい上に数値解析も取り扱う原子数が多くなるため難しく定量的には未解明のままであった。本研究は熱処理をしていない MWNT と熱処理によって外層の全周に亘る欠陥を導入した MWNT の軸方向熱伝導率を計測し、計測値と比較しながら数値計算を繰り返し行うことで熱伝導率の異方性を定量的に明らかにした。MWNT では外層に全周に亘る欠陥が発生すると異方性のために大きく熱伝導率が減少すること、またこの異方性は層間方向の分子間力が弱いだけでなく合成段階で発生していると思われる層間の隙間に起因することを明らかにした。また、層間方向の低い熱伝導率のために内層は熱を伝える働きが小さいため、欠陥の無い MWNT の全体の熱輸送が理想値より劣ることがわかった。

第3章 集束イオンビームによって欠陥を導入した MWNT の熱輸送特性

3.1 概要

SWNT は多くの数値計算によって数 μm の長さで熱伝導率の長さ依存性を持つことが示されているが, MWNT に関しても近年実験的に熱伝導率の長さ依存性を示すことが報告されている. しかしながら, SWNT に比べて MWNT は扱う原子が多いために数値計算をすることが難しく, MWNT の長さ依存性を明らかにするには, より信頼性の高い実験データを得る必要がある. そこで本研究では任意の位置に照射することができるガリウムをイオンソースとして用いた FIB (以降 Ga^+ FIB) を MWNT を分割するように局所的に照射して欠陥を導入する (Figure 3.1(a)) ことによる熱コンダクタンスの変化を計測した. これによって準弾道的な熱輸送を人為的に発生させ長さ依存性を評価する.

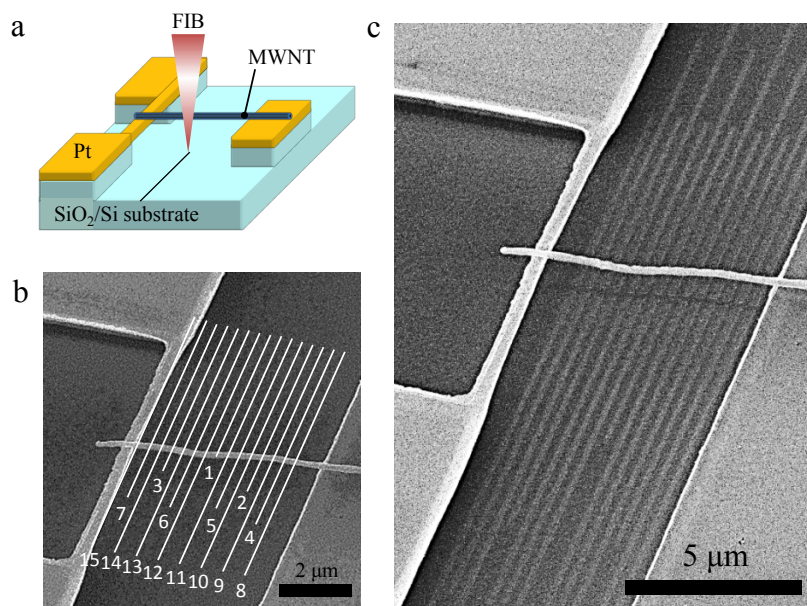


Figure 3.1 (a) Schematic showing the the Ga^+ ion beam irradiation experiment. (b) A SEM image of the thermal conductance test fixture, with a MWNT before FIB irradiation. The lines indicate FIB irradiation positions, with numbers denoting the n th irradiation. The 1st position is 1/2 way from the heat sink to the sensor. The 2nd and 3rd positions are 1/4 and 3/4 of the way, respectively. The 4th–7th positions are at 1/4 increments from 1/8 to 7/8, respectively. The 8th–15th positions are at 1/8 increments from 1/16 to 15/16, respectively. (c) SEM image of the FIB irradiation traces on the substrate.

3.2 集束イオンビームによる欠陥の導入

3.2.1 照射条件

Figure 3.1 (b)はPtホットフィルムとヒートシンクの上に懸架された MWNT の SEM 画像である。本研究では FIB はライン状に照射され、その照射位置が照射する順序とともに実線で示されている。Figure 3.1 (c)は基板に残った FIB 照射の跡の SEM 画像を示している。まず、照射をしていない状態の MWNT の熱コンダクタンスを計測した後、FEI Versa 3D を用いて下記の条件で Ga⁺FIB の照射を行う。加速電圧、ビーム電流、照射範囲、照射時間は装置の設定を変えることによって変更可能な条件である。ドーズ量 D は単位面積当たりのイオンの照射量を示し、ビーム電流 I_{beam} 、照射時間 t 、照射面積 $A_{irradiation}$ 、電気素量 e (1.602×10^{-19} C)、イオンの価数 n_v を用いて、

$$D = \frac{I_{beam} t}{A_{irradiation} e n_v} \quad (3-1)$$

から計算され、イオン照射における重要な指標であり、照射時間などやビーム電流を決める目安として用いられる。また、ビーム径はメーカーの公表値であり、加速電圧やビーム電流によって変化する。

Table 3.1 Conditions of the FIB irradiation.

Acceleration voltage	Beam current	Irradiated area	Irradiation time	Dose	Beam diameter
30 kV	1.1 pA	$0.1 \times 20 \mu\text{m}$	20s	6.9×10^{15} ions/cm ²	6.7 nm

また、FIB や SEM 照射による CNT の結晶構造の変化には温度依存性が有るため[109]照射の影響を毎回同程度にするため照射の際にはセンサチップの温度を 300 K に制御している。FIB 照射後に毎回熱コンダクタンスを計測する。また、ホットフィルムとヒートシンク間の距離は $4.8 \mu\text{m}$ であり直径 85 nm の MWNT を用いている。ナノチューブは、最初の照射で軸方向に 2 等分、3 回目の照射で 4 等分、7 回目の照射で 8 等分、15 回目の照射で 16 等分される。

3.2.2 TEM 観察による欠陥の評価

Table 3.1 の条件で FIB を照射することで MWNT の結晶構造がどのように変化するかを TEM (JEOL JEM-3200FSK) を用いて調査した。なお、実際に計測に用いた MWNT は FIB を照射するときにはセンサに接着してあるため TEM で観察することはできない。ここで示す TEM 画像は計測に用いた MWNT と同程度の直径(84 nm)の MWNT に同じ条件で FIB を照射することによって得られた物である。TEM 観察によって、FIB によって結晶がアモルファス化していることがわかった。アモルファス化している部分の形状を Figure 3.2 に示す。また、Figure 3.2 において、四角で囲まれている部分の TEM 画像を Figure 3.3 と Figure 3.4 に示す。なお、Figure 3.3 と Figure 3.4 は FIB の照射方向に対して MWNT の軸方向を軸に 70° 試料を傾斜させて取得した画像である。Figure 3.3(a)より、FIB に直接当たった上面部分はグラファイト状の層構造による縞模様が観察されず、アモルファス化していることがわかる。また、Figure 3.3(b)より、下面部分の MWNT は下面から 26 ± 5 nm までグラファイトの縞状の構造が見られ、それより上はアモルファス化している。このように下面部分が、アモルファス化せずに残っているのは直接 FIB が当たる上面側がマスクの役目を果たしているためと考えられる。過去の研究において、 Ga^+ を 10^{15} ions/cm² のドーズ量で照射すると直径 25 nm 程度の細い MWNT は完全にアモルファス化することが示されている[70]。今回のドーズ量はそのドーズ量よりも大きい 6.9×10^{15} ions/cm² であるが、用いている MWNT の直径が大きいためには完全にアモルファス化していないと考えられる。今回観察されたナノチューブ上面による FIB 照射に対するマスク効果は既存の数値計算による研究においても、イオンのエネルギー、イオンソース、MWNT の直径といった条件が本研究とは異なるものの報告されている[110]。また、この TEM 観察より Figure 3.5 のように弓形に結晶が残っていると仮定すると、残った結晶部分の断面積はアモルファス化する前の断面積の 26%である。Figure 3.4 より、MWNT の軸方向のアモルファス化の範囲は最もアモルファス化の範囲が広い上面の部分で 150 ± 10 nm である。FIB の照射範囲は 100 nm であり、照射範囲よりも広い範囲がアモルファス化している。これは、イオンビーム径が 6.7 nm でありビーム自体が広がりを持っていることと、 Ga^+ と衝突することでエネルギーを得た炭素原子が周りの炭素原子と衝突し、その炭素原子がさらに他の炭素原子と衝突することで FIB 照射の影響が照射範囲よりも広がるためと考えられる。

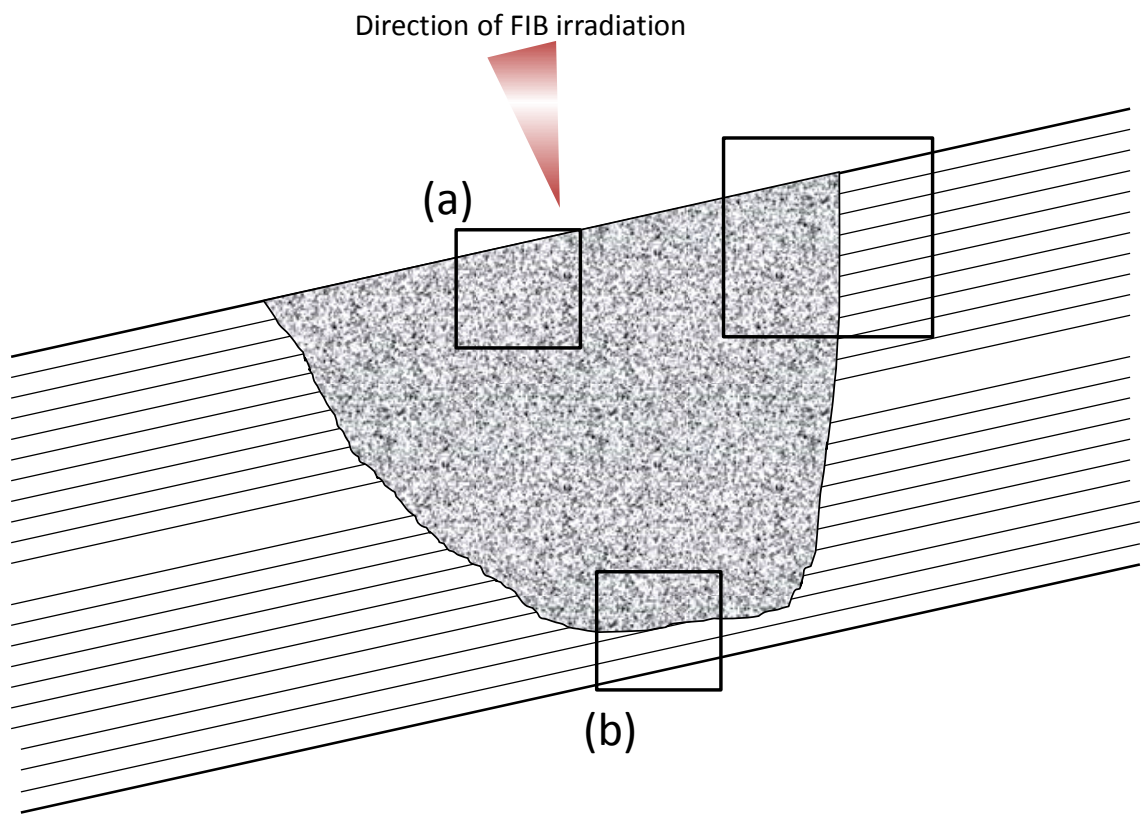


Figure 3.2 Schematic view of the shape of the amorphous part with squares indicating the position where TEM images of Figure 3.3 (a), (b) and Figure 3.4 are obtained.

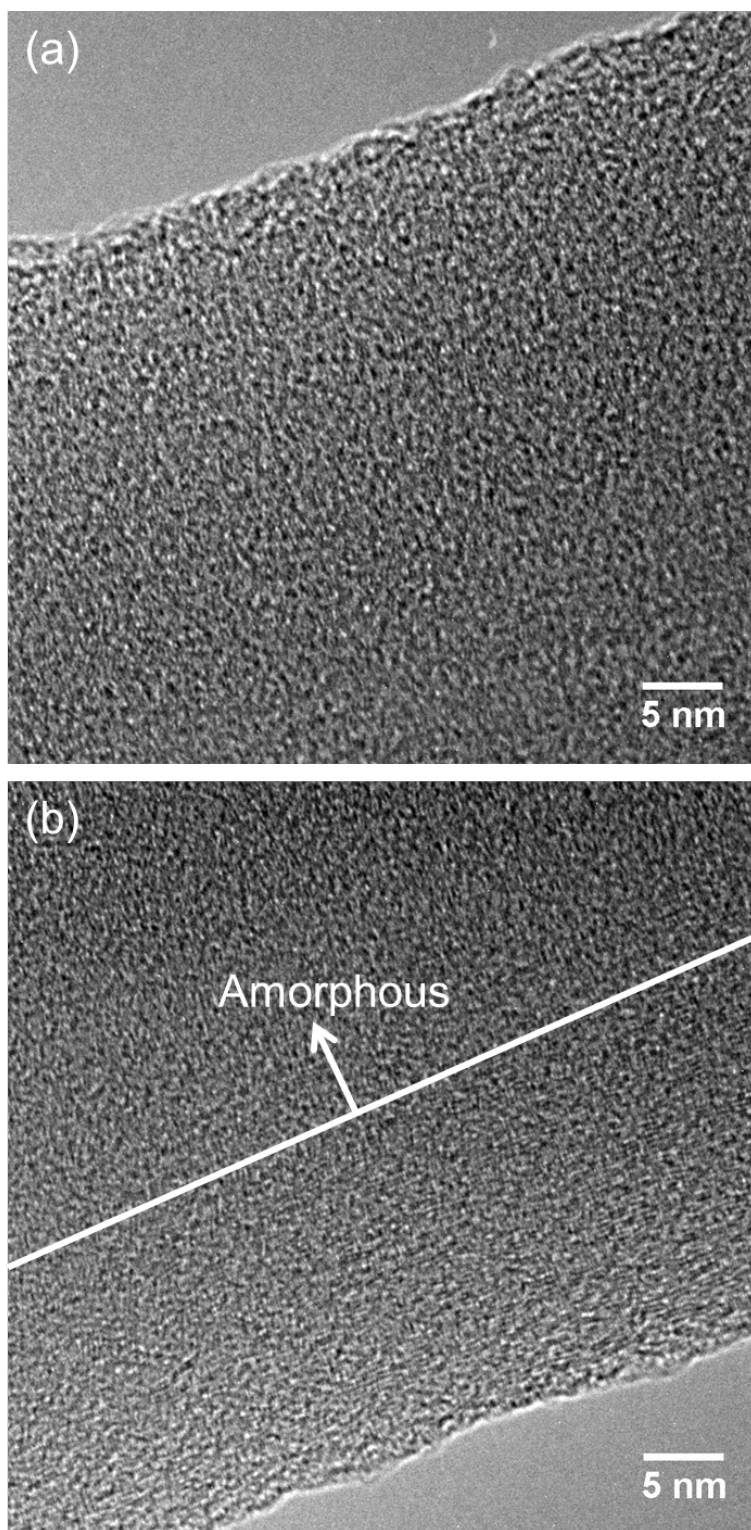


Figure 3.3 TEM images of the FIB-irradiated MWNT: (a) upper part of the MWNT irradiated directly and (b) lower part of the MWNT showing partially-remained structure of graphitic shells. These images were recorded by tilting the sample 70° toward the FIB irradiation direction.

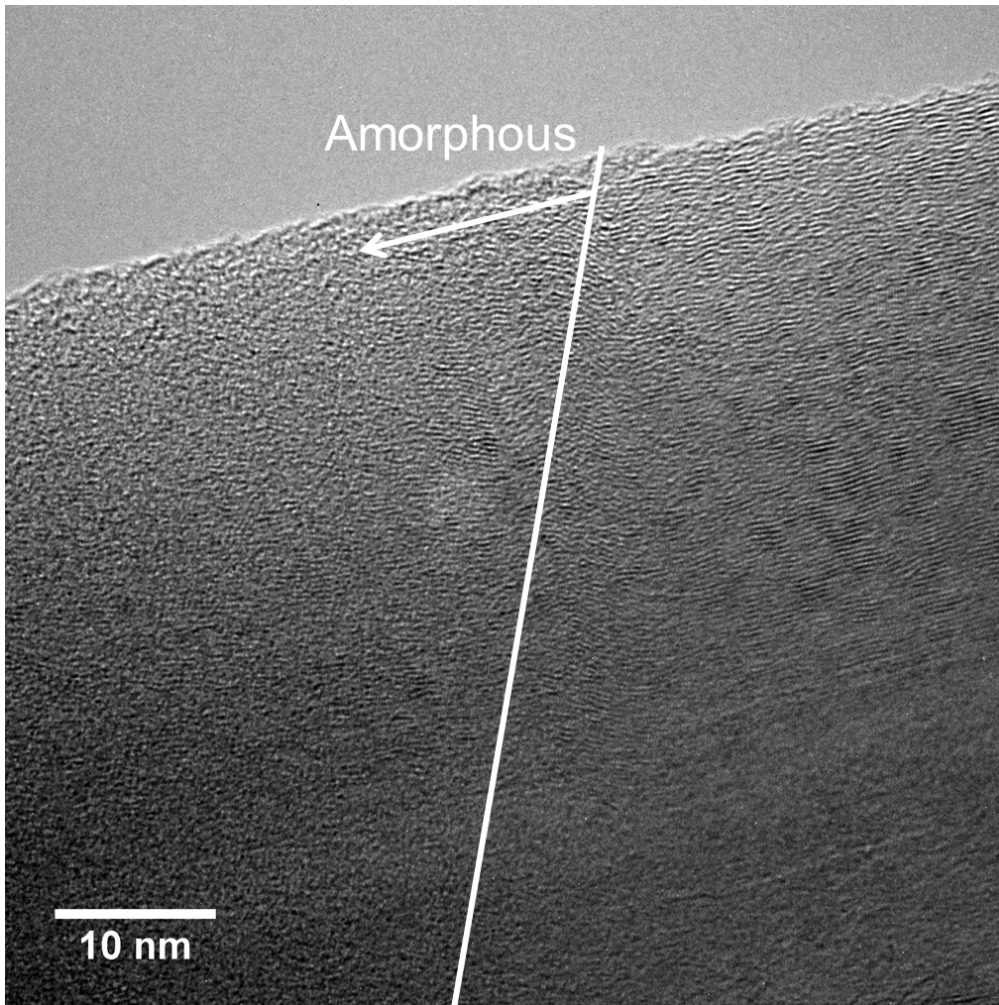


Figure 3.4 TEM images of the FIB-irradiated MWNT obtained at the boundary of amorphization.

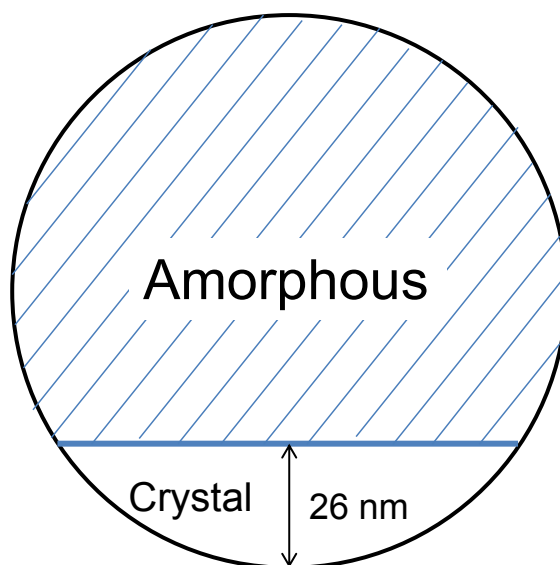


Figure 3.5 Schematic diagram of a cross-section of the amorphized MWNT.

3.3 実験系

センサの作製，熱コンダクタンスの計測の原理は第 2 章と共通である．実験系はキャリブレーション，MWNT の熱伝導率の計測，FIB による欠陥導入を全て FEI Versa 3D 内で行うため異なっている．なお，本章では後の考察の都合上，計測結果として熱コンダクタンスを示すが計測方法は同じである．Figure 3.6 に実験装置と電気回路の概略図を示す．検定や試料の熱伝導率計測の際，Versa 3D のオプションパーツである水冷の thermoelectric module (制御可能な温度範囲は -25°C から 60°C である) に Cu の土台をカーボンテープで固定し，その上にセンサチップをカーボンテープで固定する．マルチメータなどの計測機器は第 2 章と同じであるが，自作のコネクタを用いている点異なる (Figure 3.7)．また，真空計やポンプなどに関しては Versa 3D に付属の物であり，計測時や SEM による観察，FIB による欠陥導入時は常に $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下が維持される．

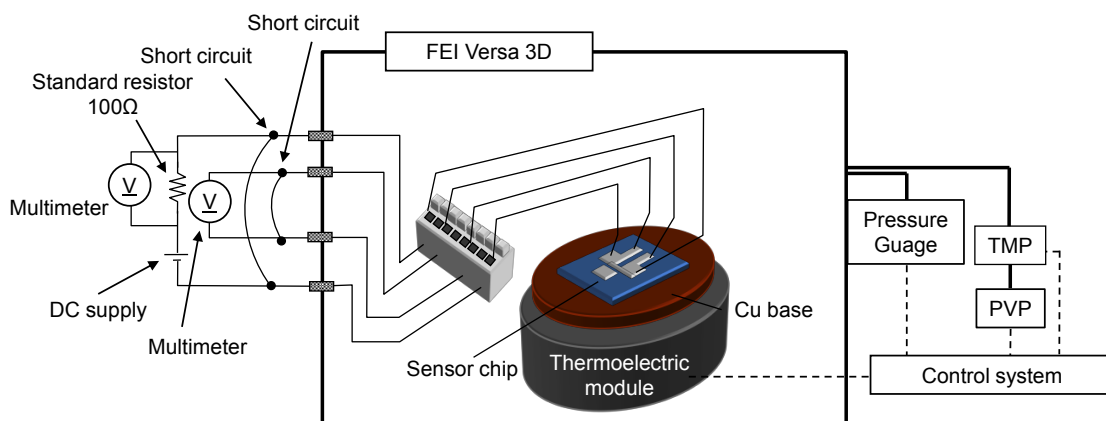


Figure 3.6 Schematic of experimental setup in Versa 3D.

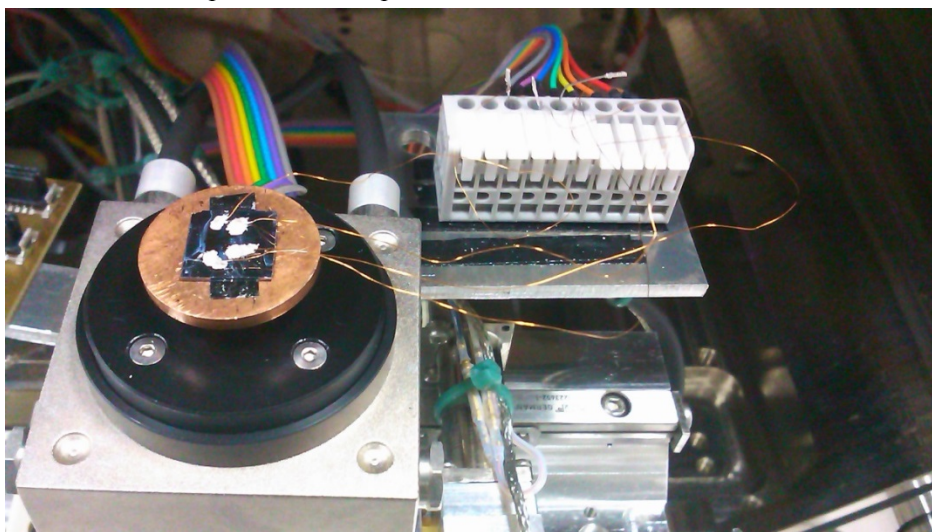


Figure 3.7 Picture of a sensor chip on Cu base with interconnections.

3.4 熱コンダクタンスの計測結果

本章では、Versa 3D の thermoelectric module の温度範囲が -25°C から 60°C であるため、Pt ホットフィルムの検定、MWNT の熱コンダクタンスの計測は 260 K から 320 K の範囲で 20 K 間隔で行っている。Figure 3.10 に FIB の照射前と FIB の n 回目の照射後の 300 K における熱コンダクタンスを示す。FIB が照射されていない $n = 0$ の計測結果が最も高い熱コンダクタンスである 740 nW/K を示した。この際の熱伝導率 k は、 $k = gL/A$ を用いて、計測された熱コンダクタンス g から計算することで得られる。ここで L と A はそれぞれナノチューブの長さと同断面積であり、 $k = 630 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ が得られた。この熱伝導率は今回用いた直径 85 nm の MWNT としては大きな値である[38]。これは、第 2 章において、層間のギャップが MWNT の熱伝導率を減少させていることが明らかになったため、ギャップが少ないと思われる MWNT を選んで計測を行っているためである。今まで計測した MWNT は直径が軸方向の位置によって最大 30 nm 程度異なる試料が多いが、今回用いた MWNT は最大でも 18 nm である。そのためギャップが少なく、層間方向の熱抵抗がそれほど大きくないため高い熱伝導率が得られていると考えられる。

1 回目の照射後、MWNT の熱コンダクタンスは照射前と比べて 41%減少し、これが全 FIB 照射の内でも最も大きい減少である。続く照射による熱コンダクタンスの減少は徐々に小さくなっている。また、Figure 3.10 の挿入図は FIB の照射無し、1 回目、3 回目、7 回目、15 回目の照射後における 260 K から 320 K までの熱コンダクタンスの計測結果を示しており、この温度範囲では FIB 照射による熱コンダクタンスの温度依存性の大きな変化は見られなかった。

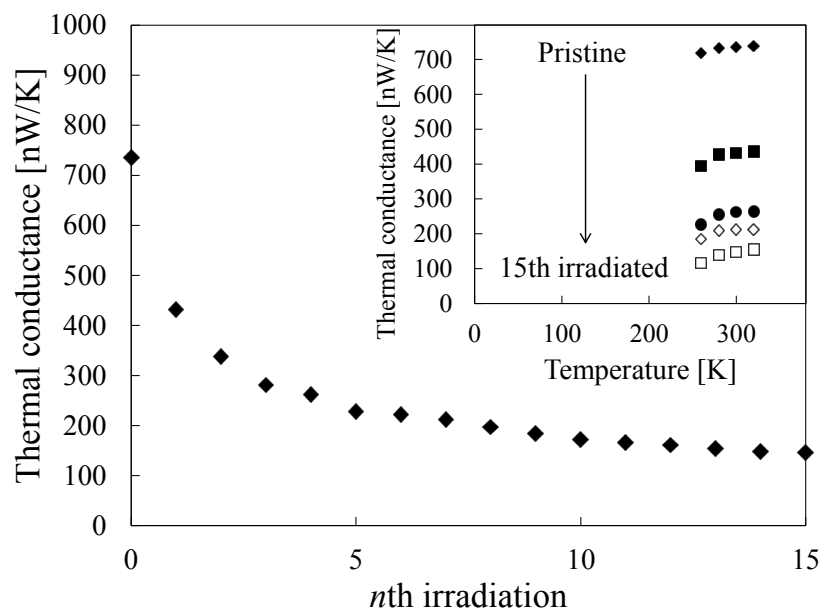


Figure 3.8 Measured thermal conductance at 300 K as a function of irradiation time. 0th irradiation indicates pristine MWNT before irradiated. Inset shows the temperature dependence of thermal conductance of pristine, 1st, 3rd, 7th, and 15th irradiated nanotubes at 260–320 K.

3.5 考察

3.5.1 拡散的な熱伝導モデル

以下では FIB 照射による熱コンダクタンスの減少を説明するために FIB の照射によって導入される欠陥の熱抵抗 g_{defect}^{-1} を仮定し、さらに MWNT 内のフォノン輸送が拡散的であるとする。この場合の 1 回目の照射による MWNT 全体の熱抵抗の変化の概略図を Figure 3.9 に示す。FIB が照射されると、欠陥が照射位置に発生するため熱抵抗 g_{defect}^{-1} が照射前の熱抵抗に加わる。一方で、照射されていない部分は欠陥によって分断されるため欠陥の無い MWNT の熱抵抗が欠陥の熱抵抗を挟んで 2 つ存在することになるが、この 2 つの熱抵抗はそれぞれ照射前の MWNT の半分の長さの MWNT の熱抵抗なので熱抵抗も半分であり、足し合わせると照射前の熱抵抗と同じになる。すなわち、拡散的な仮定のもとでは照射前の MWNT の熱抵抗 $g_{pristine}^{-1}$ に照射の度に熱抵抗 g_{defect}^{-1} が加わることになる。

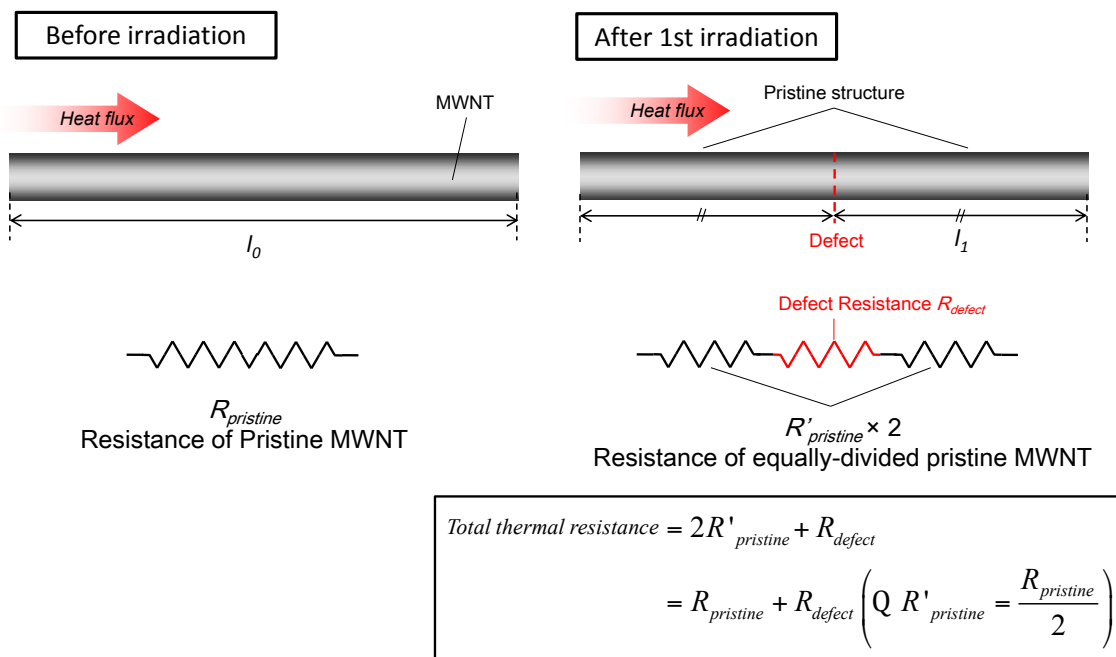


Figure 3.9 Schematic of thermal resistance change due to first irradiation on the assumption of diffusive thermal transport.

また、照射は毎回同じ条件で行われるため加わる熱抵抗 g_{defect}^{-1} も毎回同じと考えると、 n 回目の照射後のサンプル全体の熱コンダクタンス g_n は

$$g_n = \frac{1}{1/g_{pristine} + n(1/g_{defect})} \quad (n = 0, 1, 2, \dots, 15), \quad (3-2)$$

で与えられる。Figure 3.10 における 2 本の点線がそれぞれ $g_{defect}^{-1} = 0.00037 \text{ K/nW}$ と $g_{defect}^{-1} = 0.00095 \text{ K/nW}$ と仮定して式(3-2)によって計算された熱コンダクタンスである。この拡散的なモデルを用いて計算した熱コンダクタンスでは、どの g_{defect}^{-1} を用いても計測結果と一致しないことがわかった。

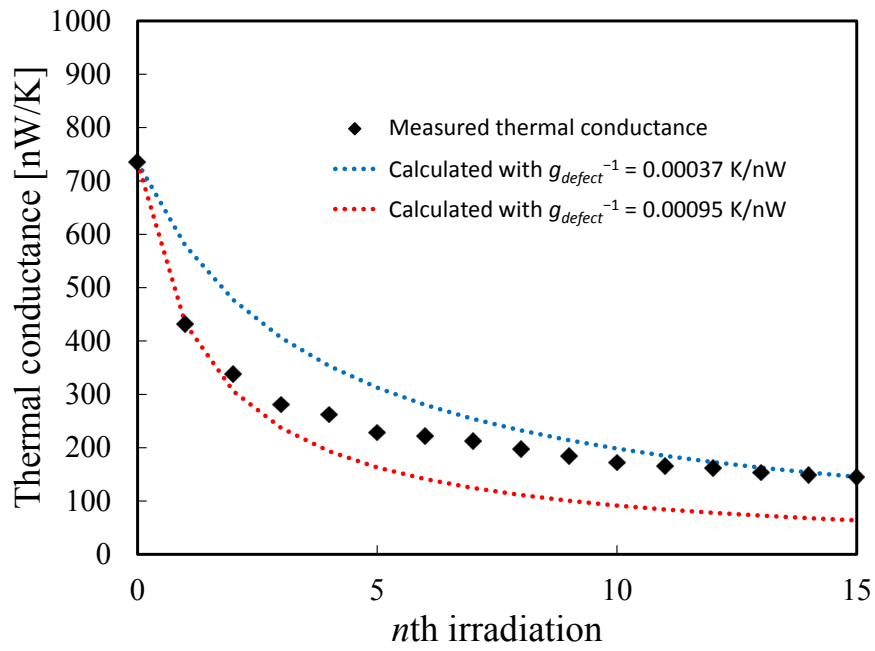


Figure 3.10 Thermal conductance measured (diamond plots) and calculated using the diffusive conduction model with $g_{defect}^{-1} = 0.00037$ K/nW (upper blue dotted line) and $g_{defect}^{-1} = 0.00095$ K/nW (lower red dotted line), at 300 K as a function of irradiation time.

3.5.2 準弾道的な熱伝導モデル

これ以降は、FIB の照射によって導入される欠陥が MWNT 内の熱輸送に与える影響を準弾道的フォノン輸送の観点から考える。この場合、熱コンダクタンス減少の原因として照射部分の欠陥による熱抵抗 g_{defect}^{-1} の増加と、照射されていない部分の長さ依存性による熱伝導率の減少の 2 つが考えられる。このことを 1 回目の照射による MWNT 全体の熱抵抗の変化を考えることで解説すると、Figure 3.11 のようになる。FIB が照射されると、欠陥が照射位置に発生するため熱抵抗 g_{defect}^{-1} が照射前の熱抵抗に加わる。ここで、MWNT における熱輸送が弾道的な物となっていると考え、欠陥部分で自由行程の長いフォノンが散乱されるため熱伝導率が減少し（熱伝導率の長さ依存性）、MWNT 全体の熱抵抗はさらに増加する。

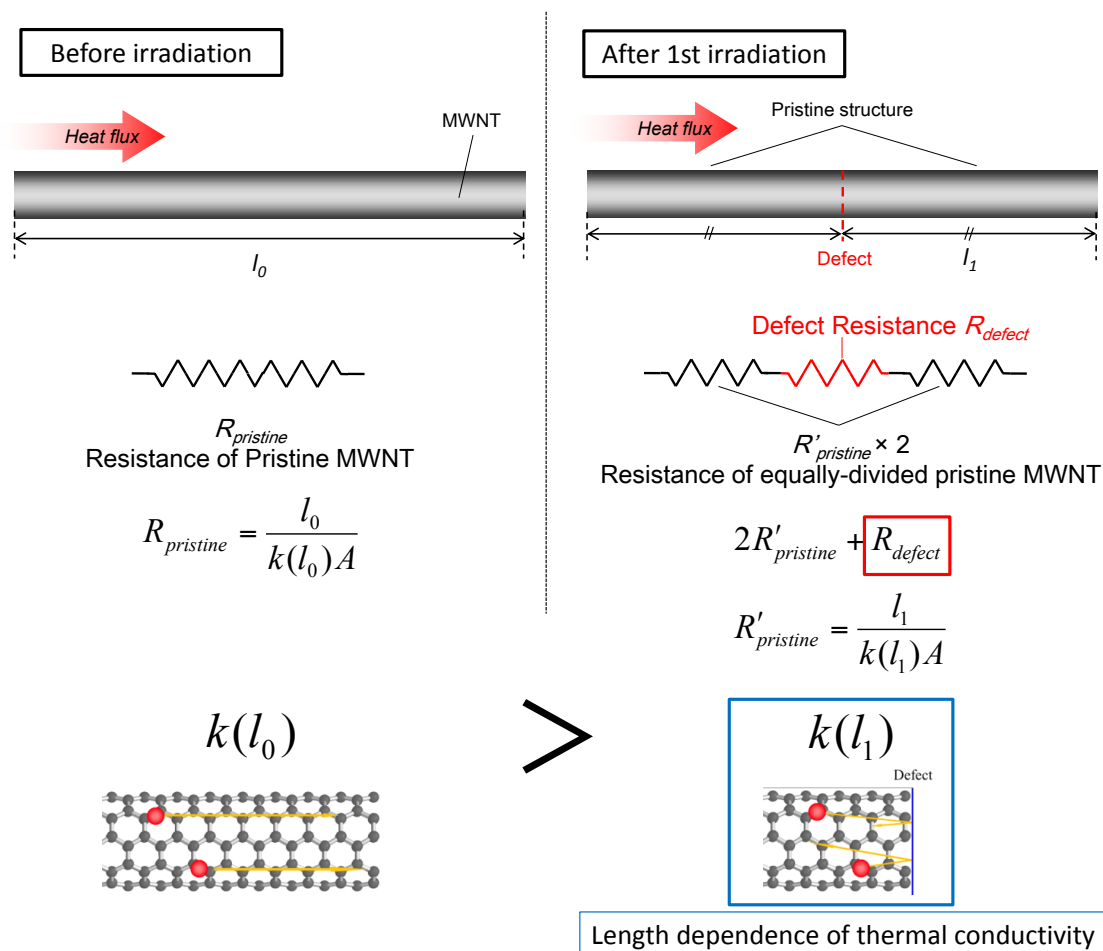


Figure 3.11 Schematic of thermal resistance change due to first irradiation on the assumption of quasi ballistic thermal transport.

1, 3, 7, 15 回目の照射後は MWNT が等分されており都合が良いため、まずはこれらの照射回数のみを考えると、 n 回目 ($n = 1, 3, 7, 15$) の照射後の熱抵抗の計測値 $g_{measured,n}^{-1}$ は $n+1$ 個に等分割されたナノチューブの熱抵抗 $g_{divided,n}^{-1}$ と軸方向の n 箇所を導入された欠陥の熱抵抗 g_{defect}^{-1} の和で表され、

$$\frac{1}{g_{measured,n}} = \frac{n+1}{g_{divided,n}} + \frac{n}{g_{defect}} \quad (n = 0, 1, 3, 7, 15) \quad (3-3)$$

となる。ここで、(3-3)式中の $g_{measured,n}^{-1}$ は計測値であるため未知数は $g_{divided,n}^{-1}$ と g_{defect}^{-1} の 2 つである。 g_{defect}^{-1} が既知であれば $g_{divided,n}$ を求めることができ、当分割された部分の長さ $l_n = 4800, 2400, 1200, 600$ and 300 nm ($n = 0, 1, 3, 7$ and 15) に依存する熱伝導率 $k(l_n)$ を次式より求めることができる。

$$k(l_n) = l_n \frac{g_{divided,n}}{A} \quad (n = 0, 1, 3, 7, 15) \quad (3-4)$$

ここでは g_{defect}^{-1} の値を仮定することで $k(l_n)$ を求めた。 g_{defect}^{-1} を仮定し、式(3-3)、(3-4)より計算した $k(l_n)$ を Figure 3.12 に示す。

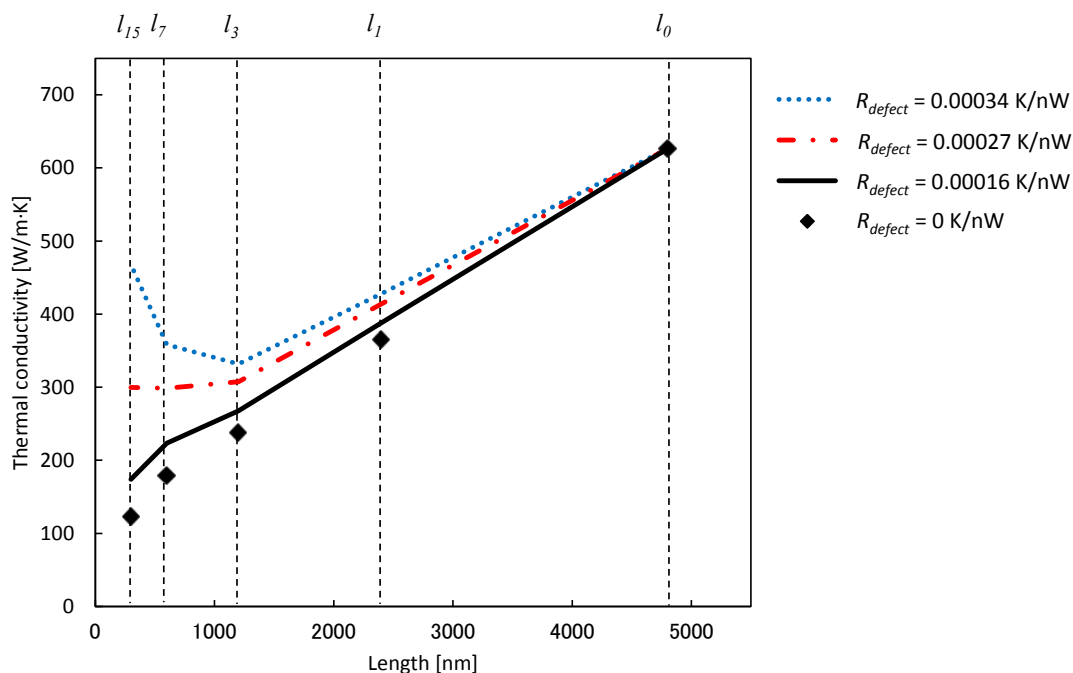


Figure 3.12 Thermal conductivity as a function of length l_n of equally-divided MWNTs calculated using g_{defect}^{-1} of 0, 0.00016, 0.00027, and 0.00034 K/nW are indicated by the diamond plots, solid line, dashed-dotted line, and dotted line, respectively.

ひし形のプロットは $g_{\text{defect}}^{-1} = 0$ と仮定して計算したデータであるが、FIBの照射によって欠陥が発生していることがTEM観察によってわかっているので、これは非現実的な仮定である。よりもっともらしい値として $g_{\text{defect}}^{-1} = 0.00016 \text{ K/nW}$ を考える。これはナノチューブの軸方向150 nmの範囲で結晶の面積が74%減少するというTEM観察より、残った26%の結晶部分の熱抵抗をナノチューブ全体の熱コンダクタンス740 nW/Kから計算 ($150\text{nm}/(740\text{nW/K} \times 4800\text{nm} \times 0.26) = 0.00016 \text{ K/nW}$) したものである。この g_{defect}^{-1} の値から得られた $k(l_n)$ を Figure 3.12 中に実線で示した。この場合、4800 nm から 2400 nm へナノチューブが短くなることによって熱伝導率が37%減少する。また、照射部分におけるフォノン散乱によって、より大きな熱抵抗が発生する可能性もあるため欠陥部分の熱抵抗として $g_{\text{defect}}^{-1} = 0.00027, 0.00034 \text{ K/nW}$ を用いて $k(l_n)$ を計算した。 g_{defect}^{-1} として 0.00034 K/nW を用いた場合に計算された $k(l_n)$ は Figure 3.12 の点線に示す。この場合は、長さが1200 nmを下回るとMWNTの長さが短いほど熱伝導率が増加している。弾道的な熱輸送の観点より、ナノチューブの長さが短いほど熱伝導率は減少するはずなので、この仮定は正しくない。また、 g_{defect}^{-1} を 0.00027 K/nW よりも増加させると、長さが短くなるほど熱伝導率が減少する現実的ではない挙動を示すため $g_{\text{defect}}^{-1} = 0.00027 \text{ K/nW}$ が欠陥の熱抵抗の上限であると言える。結晶部分の面積が74%減少するというのもTEM観察より確かめられていることなので欠陥の抵抗が $g_{\text{defect}}^{-1} = 0.00016 \text{ K/nW}$ を下回ることも考えづらい。したがって g_{defect}^{-1} は 0.00016 K/nW

から 0.00027 K/nW の範囲であると考えられる. この 2 つの g_{defect}^{-1} から得られる熱伝導率の長さ依存性の傾向より, 熱伝導率は l_n の増加にともなって増加する, もしくは Figure 3.12 の一点鎖線のように $l_n < 1200$ nm においては大きく変化しないといえる. g_{defect}^{-1} の上限値である 0.00027 K/nW において, 4800 nm から 2400 nm へ l_n が短くなった場合の熱伝導率の変化は照射前の MWNT の 31% である.

また, この計測結果から, ある自由行程を持つフォノンがどの程度熱伝導に寄与しているかという情報を得ることができる. たとえば, 今回の計測結果より, MWNT の長さが 4800 nm から 2400 nm へ短くなることで熱伝導率が大きく減少していることから, この範囲の自由行程を持つフォノンが MWNT 内の熱伝導において多くの熱を輸送しているということは明らかである. これは, 式(1-4)に示した累積熱伝導率の概念からも理解できる. すなわち, 長さが 4800 nm から 2400 nm へ短くなると, 4800 nm から 2400 nm の自由行程を持つフォノンが弾道的に伝播するため熱伝導への寄与が小さくなる. 一方で 2400 nm よりも短い自由行程を持つフォノンは拡散的に伝播し, 界面の影響を受けることなく熱伝導に大きく寄与する. ここで問題になるのが試料の代表長さ L を超えるバリスティックなフォノンがどの程度熱伝導に寄与するか, ということである. これに関しては, 定量的に議論するには界面の影響を明らかにする必要があり数値計算ではこの影響を考慮するために様々な仮定が用いられている[39, 50, 51, 111]. 一方で, 熱源のサイズを変えることでフォノン自由行程を制限する実験ではバリスティックなフォノンはほとんど熱を輸送していないとする結果が得られている[112]. 本研究では[112]の実験結果と式(1-4)に従って試料の代表長さ L を超える自由行程を持つフォノンは熱伝導に寄与しないと考える. その場合, g_{defect}^{-1} を 0.00016 K/nW から 0.00027 K/nW の範囲で仮定することで得られた熱伝導率の長さ依存性より, 300-600 nm, 600-1200 nm, 1200-2400 nm, 2400-4800 nm の 4 つの範囲の自由行程を持つフォノンがそれぞれどの程度熱伝導に寄与しているのかという詳細な議論が可能となる. Table 3.2 に g_{defect}^{-1} の仮定値 0.00016 K/nW から 0.00027 K/nW を用いて得られた, それぞれの自由行程を持つフォノンの熱伝導率の寄与を, 4800 nm の MWNT の熱伝導率に対する割合として示す. 例えば 600-1200 nm の自由行程を持つフォノンの熱伝導率への寄与は, MWNT の長さが 1200 nm から 600 nm へ減少した際の熱伝導率の変化を長さが 4800 nm の時の熱伝導率で割ることで計算することができる.

Table 3.2 Thermal conductivity contribution of phonons with a certain free path range.

Free path range	Maximum contribution	Minimum contribution
300-600 nm	7%	0%
600-1200 nm	6%	1%
1200-2400 nm	19%	17%
2400-4800 nm	37%	31%

本研究で熱伝導への寄与が得られたフォノン自由行程の範囲においては、2400-4800 nm の自由行程を持つフォノンが 4800 nm の MWNT において熱伝導への寄与が最も大きく、4800 nm の MWNT の熱伝導の 31%から 37%に寄与していることがわかった。また、4800 nm から 1200 nm へ長さが減少することで約 50%熱伝導率が減少しており、この範囲の自由行程を持つフォノンの熱輸送への寄与が 50%以上であるということになる。これは SWNT のアコースティックフォノンは 1 μm を超える自由行程を持っている[50]ことと、SWNT においてアコースティックフォノンの寄与が 44%にも達する数値計算の結果[113]とおおよそ一致している。

3.5.3 異なる長さの MWNT が混在している場合

1, 3, 7, 15 回目以外の照射回数について考える。この照射回数におけるように、ナノチューブの軸方向に異なる長さのナノチューブが接続している場合どのような熱輸送特性を示すのか明らかにするために、3 通りの仮定を用いる (Figure 3.13)。

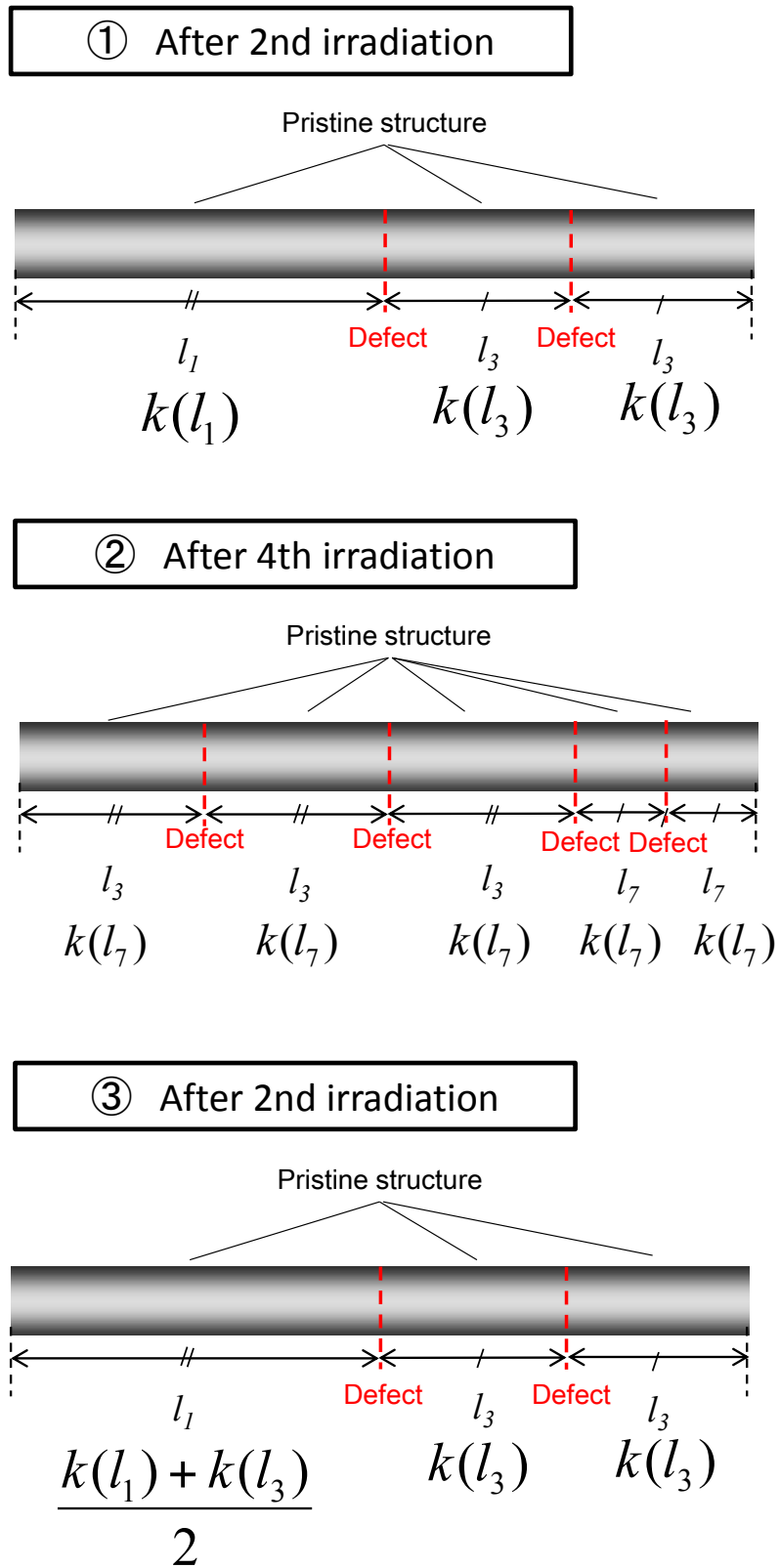


Figure 3.13 Schematic of three assumptions used to describe heat transfer phenomena when the different length of MWNT are connected.

①の仮定は、欠陥を挟んで異なる長さのナノチューブが混在している場合でも互いに影響することなく、MWNT 自体の長さに依存した熱伝導率を持つとする。例えば、Figure 3.13 ①に示すように、2 回目の照射後を考えると、欠陥によって分断された MWNT の長さは MWNT の左側半分において 2400 nm、右半分に 1200 nm の MWNT が 2 つ存在する。このような場合、①の仮定では左側半分の MWNT の熱伝導率は k ($l_1 = 2400$ nm)、残りの 2 つの MWNT の熱伝導率は k ($l_3 = 1200$ nm) となる。

②の仮定では最も短い MWNT の長さで他の MWNT のフォノン自由行程も制限されるとする。例えば、Figure 3.13 ②に示すように、4 回目の照射後では 600 nm と 1200 nm の部分が混在しており、600 nm の MWNT が 2 つ、1200 nm の MWNT が 3 つ存在する。この場合、②の仮定では 5 つの MWNT 全てのフォノン自由行程が 600 nm であるとし、各 MWNT の熱伝導率は全て k ($l_7 = 600$ nm) とする。

③の仮定では最も短い MWNT のフォノン自由行程が他の部分のフォノン自由行程に影響を与え、長い部分のフォノン自由行程は長い MWNT と短い MWNT の長さの中間の値となる。例えば、Figure 3.13 ③に示すように、2 回目の照射後を考えた場合、欠陥によって分断された MWNT の長さは MWNT の左側半分において 2400 nm、右半分に 1200 nm の MWNT が 2 つ存在する。このような場合、③の仮定では左側半分の MWNT の熱伝導率は、 $(k(l_1 = 2400$ nm) + $k(l_3 = 1200$ nm))/2 とする。残りの 2 つの MWNT の熱伝導率は k ($l_3 = 1200$ nm) である。

これら 3 通りの仮定において g_{defect}^{-1} の値として 0.00016–0.00027 K/nW を用いて得た熱伝導率の長さ依存性を用いて総熱コンダクタンスが計算したところ、①の仮定のみが全ての g_{defect}^{-1} の値に対して計測値と良い一致を示した。Figure 3.14 は計測値をエラーバーと共にプロットで示し、3 通りそれぞれの仮定において $g_{defect}^{-1} = 0.00016$ K/nW を用いて総熱コンダクタンスを計算したものを示す。実線が仮定①、点線が仮定②、破線が仮定③の計算結果を示す。これより欠陥を挟んで異なる長さのナノチューブが混在していても、それぞれの MWNT のフォノンの自由行程は互いに影響しないことがわかった。これは欠陥に到達したフォノンが一度すべて散乱されてから伝播するためと考えられる。

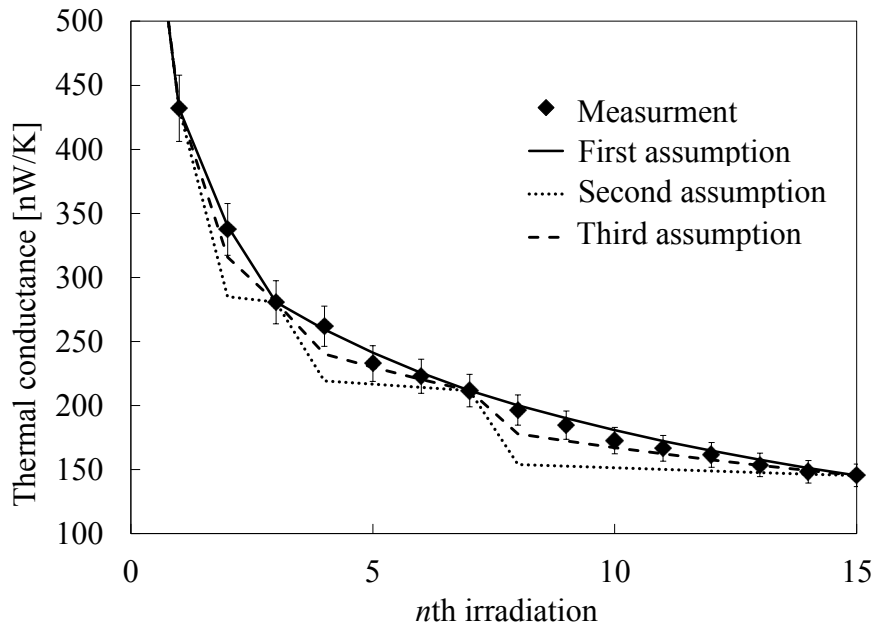


Figure 3.14 Measured thermal conductance with error bars (diamond plots), and conductance calculated from the first (solid), second (dotted), and third (dashed) assumptions.

3.6 まとめ

FIBを用いることで単一のMWNTのフォノン自由行程を制御する実験を行った。MWNTを分割するようにFIBを局所的に照射することによって熱コンダクタンスが減少した。その変化は拡散的な熱輸送モデルでは説明することができなかった。そのため準弾道的な熱の輸送が発生していると考えられる。1, 3, 7, 15回目の照射後のMWNTは欠陥が等間隔で存在する。このときの熱コンダクタンスと準弾道的な熱輸送モデルを用いることで熱伝導率の長さ依存性を求めることができた。さらに計算された等間隔に分割されたMWNTの熱伝導率より、ある範囲の自由行程を持つフォノンの寄与の情報を得た。さらに、異なる長さが混在して軸方向に連なっているMWNTにおける熱輸送現象を明らかにするために3つのモデルを用いて計算を行い、計測値と一致する結果を得ることができた。

第4章 欠陥の不均一分布による熱整流作用 に関する数値解析

4.1 概要

熱整流作用を実験的に実現した[84]における熱整流作用発生メカニズムを明らかにするために欠陥が不均一に分布した SWNT を用いた数値計算が行われ、実験と同様に熱整流作用が発生することが報告されている[86]。しかしながら温度制御法に問題があり、熱整流作用の発生機構は明確になっていない。これは[86]において用いられた Langevin 法はランダムな力によって温度を制御するため温度制御部分と残りの部分で格子振動の不整合が生じ、熱浴との間に大きな熱抵抗が発生する。そのため熱整流作用の原因が熱浴によるものなのか欠陥によるものなのか判然としないためである。本章ではまず温度制御法による影響を除いて議論するために 2 通りの方法を用いて欠陥が長さ方向の半分の領域に分布した SWNT を用いた数値計算を行い、熱整流作用が欠陥の不均一分布によって発生していることを示す。さらに、異なるバネ定数を有する一次元格子をつなげた系を対象に数値計算を行うことで欠陥の影響を議論し、熱整流作用発生の要因を明らかにする[114]。また、既存の研究において 1D モデルに質量勾配を持たせたり、on-site ポテンシャルを適用したりすることで熱整流作用が実現されてきたが、バネ定数に着目した物は存在しなかった。本研究はバネ定数が異なる格子をつながることで熱整流作用を発生させ得ることを新たに提案するものである。

4.2 欠陥が不均一に分布した SWNT を対象とした解析

4.2.1 計算手法

分子動力学法 (MD)

本章では分子動力学法 (MD) を用いて数値解析を行う。MD では系を構成する原子を質点としてモデリングし、各原子に働くポテンシャル力を求め、各原子のニュートンの運動方程式を差分法を用いて解いて各原子の運動に関する情報を得る。このとき原子間の相互作用を計算する手法として電子の状態をまず計算して第一原理的に原子間に働く力を求める方法もあるが、ここで用いる古典 MD では経験的に得られているポテンシャルを用いることによって原理的な計算をする必要なく原子間の力を再現できる。得られた情報を統計力学的な手法で巨視的な情報に結び付けさまざまな物性を求めることができる。ただし古典 MD を用いて系の熱的特性を調査する場合、系の主な熱伝導の担い手がフォノンでなけ

ればならないことに注意が必要である。これは古典 MD では電子の状態は考えないため熱伝導への電子の寄与が現れないためである[115]。今回取り扱う SWNT では常温付近において電子の熱伝導への寄与はフォノンによる寄与と比べて無視できることが報告されており[13, 116]、古典 MD を適用可能である。

非平衡 MD

本研究では非平衡 MD を用いて熱輸送解析を行う。非平衡 MD では有限の長さを持つ系の両端の温度を制御することで系内に熱流が発生する非平衡な状態を作り出すことで物質の熱的性質を求めることができる。例えば系の両端の温度を T_L , T_R にそれぞれ制御する。その際の熱流 q は定常状態において両端の温度を T_L , T_R にそれぞれ維持するために必要なエネルギーとして求められる。よって熱伝導率 k はフーリエの法則から $k = qL/[A(T_L - T_R)]$ と得ることが出来る。ここで L は計算対象の長さ、 A は断面積である。

初期条件の設定

Figure 4.1 に数値解析に用いたモデルを示す。(a)と(b)二通りのモデルを用いているが、これらの違いは境界条件であり各質点の位置、速度の初期条件は同じである。位置の初期条件は SWNT の結晶構造から定めることが出来る。本研究では東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻 丸山・塩見研究室が公開されているナノチューブ座標生成プログラム[117]を用いて、まず欠陥の無い SWNT の各原子の座標データを作成した。初期位置の作製に用いたパラメータはカイラリティ (5, 5)、原子間距離 0.145 nm、SWNT の長さ 24.0 nm である。この SWNT を構成する原子は全部で 2000 個である。また、欠陥の概略図を Figure 4.2 に示す。このように欠陥は SWNT の基本構造から炭素原子を取り去ることで生成する。この欠陥を SWNT 半分の領域にランダムに 17 個配置した。Figure 4.1 の矢印は欠陥の位置を示している。

また、初期速度は、Maxwell の速度分布に従うように設定した[118]。この分布は速度空間上で等方的であり、速さ v の分布関数 f は次式で与えられる。

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m}{2k_B T} v^2 \right) \quad (4-1)$$

ここで m は炭素原子の質量、 k_B はボルツマン定数、 T は初期条件における温度であり今回は全てのシミュレーションで $T = 300$ K として初期速度を定めている。

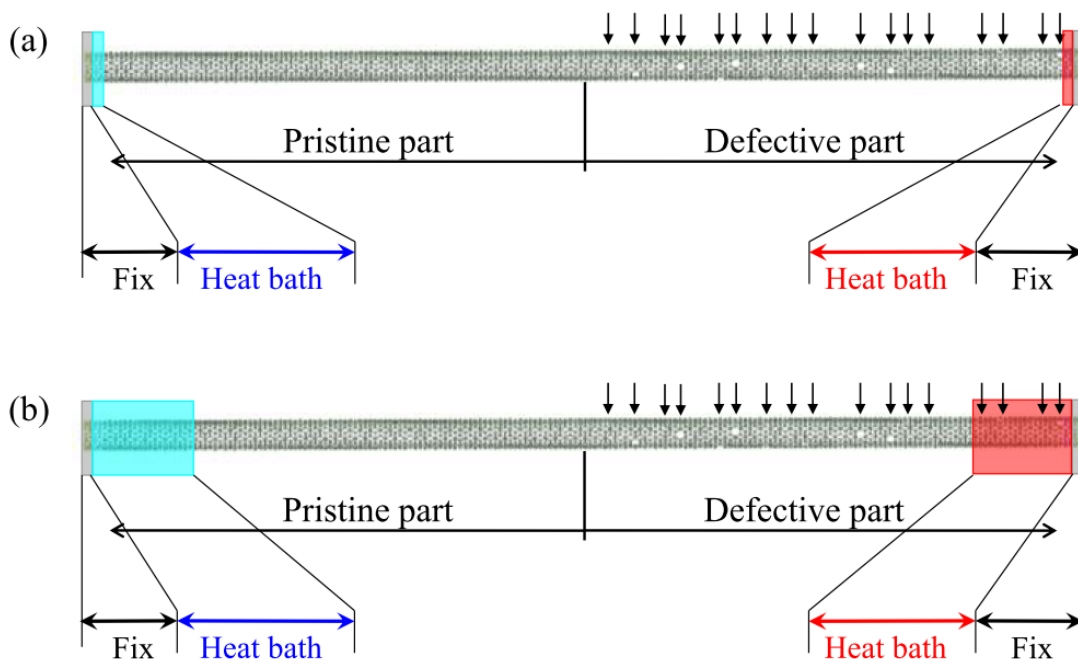


Figure 4.1 Simulation models of (5,5) SWNT: (a) to apply Langevin method and (b) to apply Nosé-Hoover method.

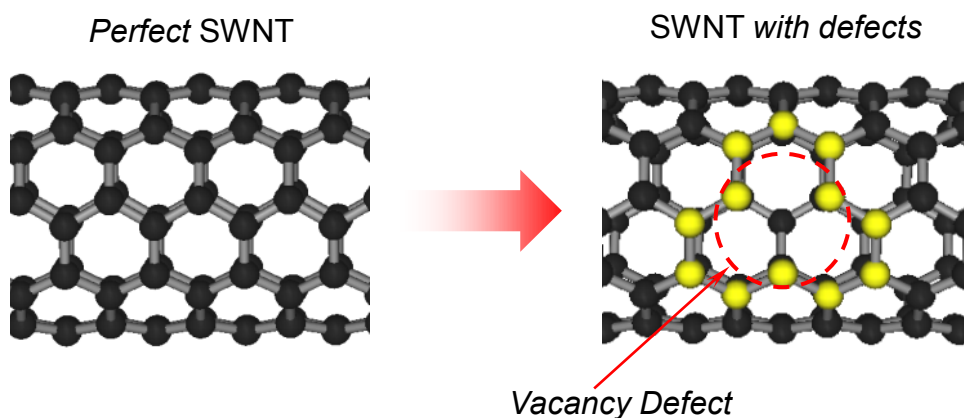


Figure 4.2 Schematic view of vacancy defect.

境界条件の設定

SWNTの両端のそれぞれ20個ずつの原子の変位を束縛する。また、束縛された原子に隣接した領域に位置する原子を温度制御のための熱浴とする。束縛された原子と熱浴の原子の位置を Figure 4.1 に示す。熱浴の温度制御には Figure 4.1(a)で Langevin 法, Figure 4.1 (b)では Nosé-Hoover 法を用いた。Langevin 法を用いた計算では左右でそれぞれ原子20個ずつの原子が温度制御のための熱浴としているのに対して Nosé-Hoover 法を用いた計算では約200個の原子を熱浴としている(欠陥のない左側で200個, 欠陥を含む右側で196個である)。

Nosé-Hoover 法を用いた計算で熱浴の原子の数を多くしているのは温度制御部分と系の残りの部分で生じる界面熱抵抗を小さくして全体の熱抵抗における温度制御部分の影響を小さくするためである[119]. 本研究では欠陥の無い部分を **pristine** 部, 有る部分を **defective** 部などと呼ぶ. また, 固定部分と温度制御部分以外をその他の部分と呼ぶ場合がある.

数値積分法

数値積分法として速度 Verlet 法[120]を用いた. 時刻 t で位置 $\mathbf{r}_i(t)$ にある, 質量 m_i の質点 i ($i = 1, 2, 3, \dots, N$)に作用する外力を $\mathbf{F}_i(t)$ とすれば, 運動方程式は式(4-2)で表せる.

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i(t) \quad (4-2)$$

速度 Verlet 法による式(4-2)の差分表現はシミュレーションの時間ステップ幅 Δt を用いて式(4-3), 式(4-4)で与えられる.

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \left(\mathbf{v}_i(t) + \Delta t \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \right) \quad (4-3)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} (\mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t)) \quad (4-4)$$

Brenner ポテンシャル

古典 MD では前述のように原子間の相互作用を経験的ポテンシャルによって表すためシミュレーションに適したポテンシャルの選定する必要がある. 炭素原子間のポテンシャルとして SWNT を対象とした MD によく用いられる Brenner ポテンシャル[121]を用いた. 以下, Brenner ポテンシャルのポテンシャルエネルギーの計算について述べる. Figure 4.3 に示すように, 質点 i , 質点 j , 質点 k の 3 つ質点を考え, 質点 i, j 間の距離を r_{ij} , 質点 i, k 間の距離を r_{ik} , さらに質点 k, i, j のなす角を θ_{ijk} とする.

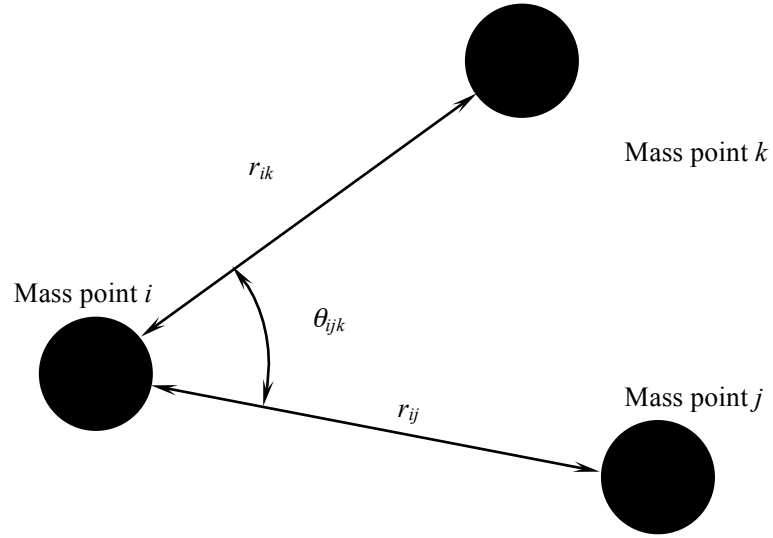


Figure 4.3 Relative position of mass points.

このとき質点 j, k が質点 i に及ぼすポテンシャル $\phi_{ij}(r_{ij})$ は

$$\phi_{ij}(r_{ij}) = \phi_R(r_{ij}) - B_{ij}^* \phi_A(r_{ij}) \quad (4-5)$$

と表せる. 式(4-5)において, ϕ_R と ϕ_A はそれぞれ斥力項と引力項である. これらは次式で与えられる.

$$\phi_R(r) = f(r) \frac{D_e}{S-1} \exp(-\beta\sqrt{2S}(r-R_e)) \quad (4-6)$$

$$\phi_A(r) = f(r) \frac{D_e S}{S-1} \exp\left(-\beta\sqrt{\frac{2}{S}}(r-R_e)\right) \quad (4-7)$$

式(4-6), 式(4-7)における $f(r)$ はカットオフ関数と呼ばれ, 式(4-8)で定義される.

$$f(r) = \begin{cases} 1 & (r \leq R_1) \\ \frac{1}{2} \left(1 + \cos \frac{r-R_1}{R_2-R_1} \pi \right) & (R_1 < r < R_2) \\ 0 & (R_2 \leq r) \end{cases} \quad (4-8)$$

この関数は r_{ij} がある値 R_2 よりも大きくなる質点 i, j については原子間相互作用を考慮しないことを意味する. 式(4-5)の B_{ij}^* は式(4-9), (4-10), (4-11)で与えられる.

$$B_{ij}^* = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} \quad (4-9)$$

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k \neq i, j} (G_C(\theta_{ijk}) f(r_{ki})) \right)^{-\delta} \quad (4-10)$$

$$G_C(\theta) = a_0 \left(1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1 + \cos\theta)^2} \right) \quad (4-11)$$

式(4-11)に示されるように, 質点 k の寄与は θ_{ijk} として G_C に含まれる. 尚, $\cos\theta_{ijk}$ は加法定理より, 次式で計算できる.

$$\cos\theta_{ijk} = \frac{r_{ij}^2 + r_{ki}^2 - r_{jk}^2}{2r_{ij}r_{ki}} \quad (4-12)$$

本研究では Brenner ポテンシャルのパラメータとして, 炭素原子間結合力を再現するために用いられるものを適用した. パラメータを次表に示す.

Table 4.1 Parameters of Brenner potential.

Parameter	Value
D_e	6.32 eV
S	1.29
β	$1.5 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$
R_e	$1.315 \times 10^{-10} \text{ m}$
R_1	$1.7 \times 10^{-10} \text{ m}$
R_2	$2.0 \times 10^{-10} \text{ m}$
δ	0.80469
a_0	0.011304
c_0	19
d_0	2.5

温度の計算方法

ある質点の集団の温度 T は集団を構成する全質点の平均運動エネルギー $\langle E_k \rangle$ に相当する。集団を構成する質点 $i (i = 1, 2, 3, \dots, N)$ について、質量 m_i 、速度 \mathbf{v}_i とすれば、平均運動エネルギーは

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} m_i v_i^2 \right) \quad (4-13)$$

となる。一方、ボルツマン定数 k_B を用いれば、

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad (4-14)$$

であるので式(4-13)、(4-14)より

$$T = \frac{2}{3} \frac{\langle E_k \rangle}{k_B} = \frac{2}{3} \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(\frac{1}{2} m_i v_i^2 \right)}{k_B} \quad (4-15)$$

と得られる。本研究ではこの温度の計算を Figure 4.4 に示すように SWNT の軸方向のある位置 z_i に存在する質点の集団に対して行うことで SWNT 内の軸方向の温度分布 (z_1, T_1) , (z_2, T_2) , (z_3, T_3) , \dots を計算する。

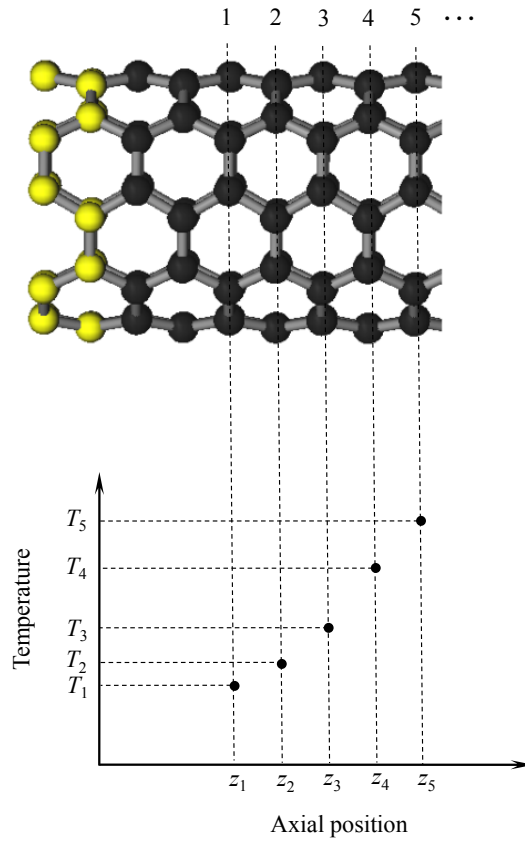


Figure 4.4 Calculation of the temperature distribution in the axial direction of SWNT.

Langevin 法

Langevin 法[122]では熱浴内にファントム分子と呼ばれる温度制御粒子を設定する。この分子は、周囲の炭素原子からのポテンシャル力 \mathbf{F} に加えて、励振力 \mathbf{F}_{rand} と減衰力 \mathbf{F}_{damp} を受ける。したがって、質量 m 、位置 \mathbf{r} を持つファントム分子の運動方程式は

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F} + \mathbf{F}_{rand} + \mathbf{F}_{damp} \quad (4-16)$$

と表される。ファントム分子に加えられる減衰力は減衰係数 α として、

$$\mathbf{F}_{damp} = -\alpha \frac{d\mathbf{r}}{dt} \quad (4-17)$$

であるように定義される。減衰係数 α はデバイ振動数 ω_D により、

$$\alpha = m \frac{\pi}{6} \omega_D \quad (4-18)$$

と表される。デバイ振動数 ω_D はデバイ温度 Θ_D と

$$\omega_D = \frac{k_B \Theta_D}{h} \quad (4-19)$$

なる関係を持つ。ここで、 k_B はボルツマン定数、 h はプランク定数である。ここでは既報の研究[119]を参考にデバイ温度としてダイヤモンドの値、2230 Kを用いた。また、励振力は向きがランダムであり、大きさ F_{rand} は

$$f(F_{rand}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{F_{rand}^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4-20)$$

で示される確率分布に従う。式(4-20)の右辺は平均0、標準偏差 σ の正規分布であり、標準偏差 σ は

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\alpha k_B T}{\Delta t}} \quad (4-21)$$

で計算される。ここで、 T は制御目標となる温度であり、 Δt は時間ステップ幅である。

Nosé-Hoover 法

Nosé-Hoover 法[123, 124]で温度制御される質点の運動方程式は周囲の炭素原子からのポテンシャル力 \mathbf{F} に減衰力を加えて、

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F} - \zeta m \frac{d\mathbf{r}}{dt} \quad (4-22)$$

であり、式中の係数 ζ は

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{\tau^2} \left(\frac{E_k}{E_k^0} - 1 \right) \quad (4-23)$$

と表される．ここで E_k は温度制御される系の運動エネルギー， E_k^0 は設定温度 T_c に対応する運動エネルギーであり， τ は緩和時間であり，今回は既報の研究で得られている最適値 $\tau = 40$ ps[119]を用いた．この値を用いることで最も温度制御部分と系の残りの部分で生じる界面熱抵抗が小さくなると考えられる．

Nosé-Hoover 法で温度制御される質点の温度 T が T_c より大きい場合，

$$E_k > E_k^0 \quad (4-24)$$

$$\frac{d\xi}{dt} > 0 \quad (4-25)$$

であるため， ξ は増加する．時間がたち， $\xi > 0$ となると，式(4-22)より減衰力が働き，質点の速度は減少する．このまましばらくたつと， $T < T_c$ の状態となる．つまり，負のフィードバックが働き一定温度に保たれる．ただし，比例制御ではなく積分処理を行っていることに留意したい．これは制御理論における PID 制御の I 制御に相当するものである．この理由は熱浴によって非平衡・定常系を作りだした状態を想像すると理解できる．非平衡・定常状態では温度の高い熱浴から低い熱浴へ一定の熱流が流れ続けることになる．つまり温度の低い側の熱浴には熱が流入し続けることで温度を上げようとする作用が働き続け，高い側には温度を下げようとする作用が働き続ける．一般的に，このように制御量を変化させる一定の作用が働き続けている場合に P 制御を行っても残差が生じてしまって目標値に制御することが出来ない．そこで，残差を除去するのに適した I 制御を行う必要がある．

熱流（単位時間あたりの伝熱量）の計算方法

Langevin 法，Nosé-Hoover 法のどちらにおいても同様の方法で熱流を計算することができる．温度制御される質点 i に作用する力の内，周囲の炭素原子からのポテンシャル力以外の力を温度制御のために加えられた力として $\mathbf{F}_{therm,i}$ と定義する (Langevin 法では $\mathbf{F}_{therm,i} = \mathbf{F}_{rand,i} + \mathbf{F}_{damp,i}$ ，Nosé-Hoover 法なら $\mathbf{F}_{therm,i} = -\xi m_i d\mathbf{r}_i/dt$) と，この質点 i に $\mathbf{F}_{therm,i}$ によって時間 0 から t_s の間にされる仕事 $W_i(t_s)$ は

$$W_i(t_s) = \int_0^{t_s} \mathbf{F}_{therm,i} \cdot \mathbf{v}_i dt \quad (4-26)$$

である．ここで \mathbf{v}_i は質点 i の速度である．高温側と低温側のそれぞれで，温度制御層に属する原子について $W_i(t_s)$ の総和を取れば，それぞれの温度制御層にされた仕事量の時間履歴が得られる．この時間履歴の勾配を求めることで，SWNT へ流入する時間あたりの伝熱量 q_H と q_L が得られ，これらの平均を用いて熱流を

$$q = \frac{q_H + q_L}{2} \quad (4-27)$$

と定義する.

格子振動エネルギースペクトル（フォノン DOS）の計算方法

格子振動を解析する手段として，格子振動エネルギースペクトルが用いられる．格子振動のエネルギースペクトルは格子振動の持つ振動エネルギーを周波数領域に分解したものであり，速度のフーリエ変換から求められる．速度 \mathbf{v}_i のフーリエ変換を V_i とすると格子振動エネルギースペクトル $D(\omega)$ は

$$D(\omega) = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |V_i|^2}{t_s} \quad (4-28)$$

である． t_s はサンプリング時間である．ここで速度 \mathbf{v}_i のフーリエ変換 V_i は

$$V_i = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{t_s} \mathbf{v}_i \exp(-i\omega t) dt \quad (4-29)$$

のように計算される．ここで ω は角振動数である．

4.2.2 計算結果

数値積分の時間ステップ幅は 0.5 fs であり 100 万ステップ(0.5ns)を緩和時間として設けて系が定常状態となった後から 1.5ns の間、時間平均を取ることで温度分布、熱流 q 、格子振動エネルギースペクトルを求める。熱浴の温度設定 T_L, T_R は 280 K/320 K, 290 K/330 K, 300 K/340 K であり、それぞれ両端の温度を反転させることで左から右への熱流 q_+ と右から左への熱流 q_- を計算する。熱流の方向によって熱コンダクタンスの大きさが変化することが熱整流作用であるが、本計算では両端の温度差は全計算で一定なので熱流のみで熱整流作用を評価することができる。つまり、熱整流作用の定義式として

$$\text{Rectification} = -\frac{q_-}{q_+} \quad (4-30)$$

を用いて熱整流作用を評価する。

温度分布

Figure 4.5 に SWNT 内の軸方向の温度分布を示す。左右の熱浴の温度の組み合わせは $T_L, T_R = 320 \text{ K}, 280 \text{ K}$ (実線)、および $T_L, T_R = 280 \text{ K}, 320 \text{ K}$ (破線) である。欠陥の無い左側と比べて右側では温度勾配が大きくなっており欠陥によって熱抵抗が増加している。また、Langevin 法を用いた(a)では SWNT の両端部分で温度ジャンプが生じていることがわかる。この温度ジャンプの位置は温度制御部分とその他の部分の界面と一致する。Langevin 法のランダムな力によって生じる温度制御部分とその他の部分との格子振動の不整合のために界面において熱抵抗が生じているためである (フォノンフィルタリング, 1.3 節)。そして、この界面における温度ジャンプはより温度ジャンプが大きな高温側で約 15 K であり、SWNT の両端の温度差は 40 K であることから、SWNT 全体の温度差の内、38%程度が熱浴との界面で発生していると言える。さらに温度差の大きさは熱抵抗 R 、熱流 q 、温度差 ΔT の関係式

$$R = \frac{\Delta T}{q} \quad (4-31)$$

と、定常状態において SWNT 内の熱流は全長にわたって一定であるということと熱抵抗の大きさに比例する。よって、Langevin 法を用いた計算においては熱浴とその他の部分との界面熱抵抗が全体の熱抵抗の 38%にもなることになる。そのため熱流の大きさは界面の熱抵抗の影響を強く受け、熱整流作用が発生したとしても SWNT 自体か熱浴の界面熱抵抗のどちらが支配的な要因かわからないということになる。

一方で、Nosé-Hoover 法を用いた(b)では熱浴との界面に温度ジャンプが発生していない。このように大きく傾向が異なるのは、そもそも Langevin 法が界面熱抵抗の生じやすい温度制御法であることと[119], Nosé-Hoover 法によって温度を制御する原子数を多くする, 熱慣性パラメータに最適な物を用いるなど, 温度ジャンプが生じにくい条件を選んだためである。温度を制御する原子数を多くすると界面熱抵抗が減るのは, 固定端の原子は完全に停止しているため他の部分の原子との運動のギャップが大きい, (b)では熱浴が SWNT の軸方向に長くなっているため固定端と熱浴の間, 熱浴とその他の部分の間の界面が離れ, 固定端の影響が小さくなっているためである。Nosé-Hoover 法を用いた(b)においては系を流れる熱流の大きさは SWNT 自体の熱抵抗に支配されるため, 熱浴によるアーティファクトを除いた結果が得られる。

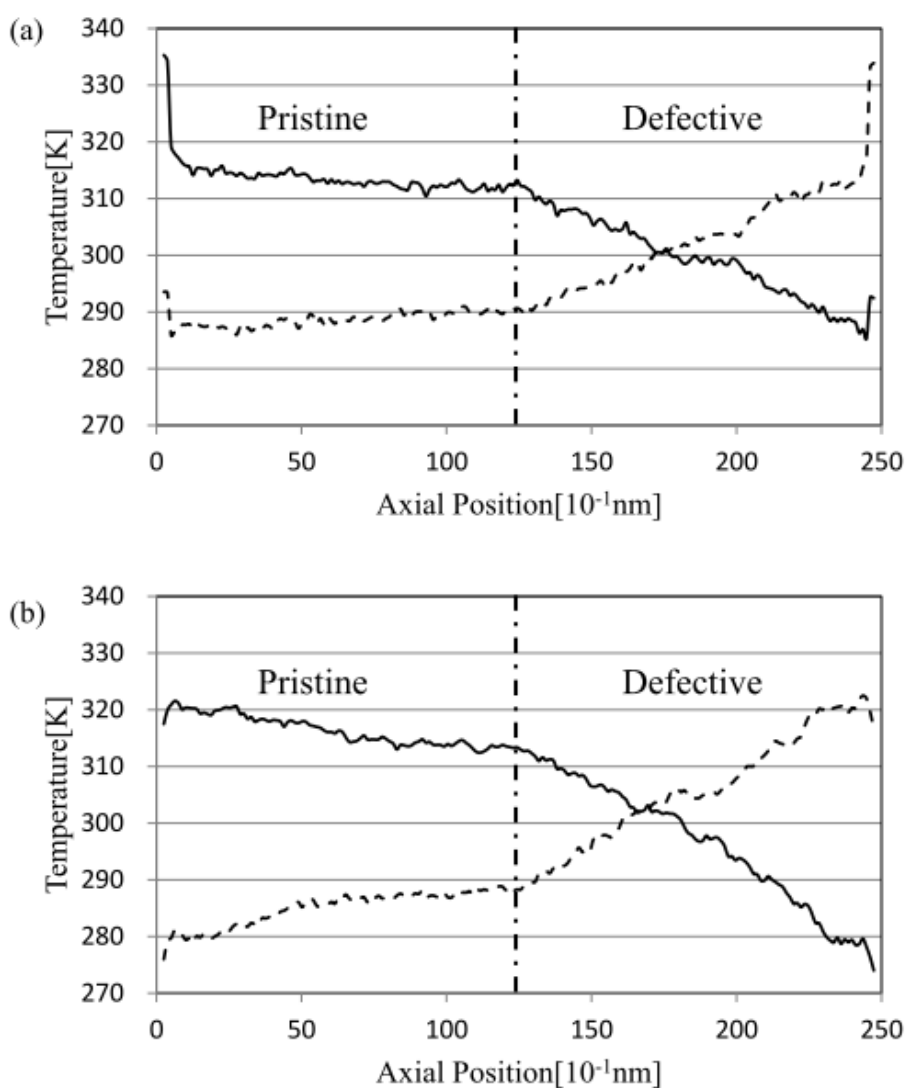


Figure 4.5 Temperature distribution in SWNT axial direction of (a) model of Langevin method and (b) model of Nosé-Hoover method.

熱整流作用

得られた熱流の大きさと熱整流作用を Table 4.2, Table 4.3 に示す. Langevin 法を用いたシミュレーションでは全温度で熱整流作用が得られており, 常に欠陥が有る部分が高温になる場合の熱流束(q)が大きい. この結果は[84]の実験において質量堆積部に照射した電子線によってナノチューブに欠陥が発生していると考えると熱流が優位になる方向が一致している. Nosé-Hoover 法を用いた計算に関しても, 熱整流作用の絶対値は小さいものの, 全温度で熱整流作用が発生しており, 熱流が優位になる方向も全温度で一致している. これより, 熱浴部分の界面熱抵抗ではなく, 欠陥の不均一分布によって熱整流作用が発生していることがわかった. また, Langevin 法と Nosé-Hoover 法それぞれで得られた熱流の大きさに着目すると, 全ての計算条件で Nosé-Hoover 法の方が大きな熱流が発生している. どちらの温度制御法でも両端の温度差は 40 K であることを考えると, Langevin 法では温度制御部分における大きな界面熱抵抗が熱流の大きさに影響していることがわかる.

Table 4.2 Simulatin results of model (a) using Langevin method.

T_0 [K]	$q_+[10^{-8}\text{W}]$	$q_-[10^{-8}\text{W}]$	Rectification
300	3.84	-4.75	1.24
310	3.84	-4.54	1.18
320	3.89	-4.45	1.14

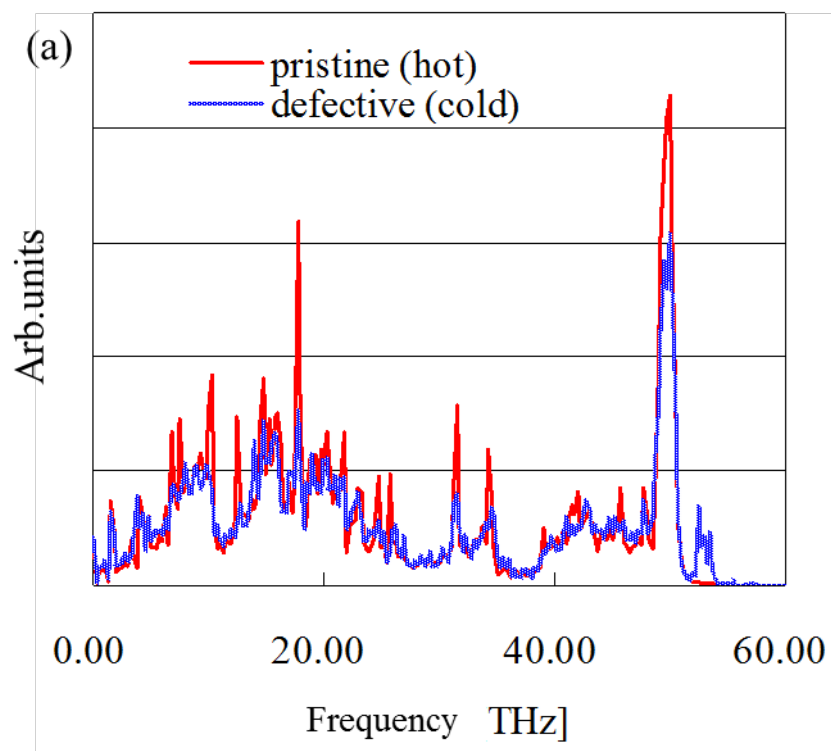
Table 4.3 Simulatin results of model (b) using Nosé-Hoover method.

T_0 [K]	$q_+[10^{-8}\text{W}]$	$q_-[10^{-8}\text{W}]$	Rectification
300	4.87	-4.92	1.01
310	4.78	-4.98	1.04
320	4.84	-5.19	1.07

4.2.3 考察

熱整流作用発生メカニズムとして, フォノンフィルタリングがある[80]. フォノンフィルタリングのために, 2 領域でのフォノン DOS のミスマッチが大きいほど界面において大きな熱抵抗が生じる. このミスマッチの大きさが熱流の向きに依存して変化する場合, 熱整流作用が発生することになる. pristine 部と defective 部の界面におけるフォノンのミスマッチの様子を見るため Figure 4.6 にフォノン DOS を計算したものを示す. 計算条件は Langevin 法, T_L, T_R は 280 K/320 K であり (a) は pristine 部から defective 部へ熱が流れ, (b) は

defective 部から pristine 部へ熱が流れる場合である。固定原子，熱浴原子を除いた両端部分のそれぞれ 20 個ずつの原子の運動から計算している。赤線は格子振動エネルギースペクトルの計算対象の原子が高温側，青線は低温側に存在することを表している。フォノンフィルタリングによって熱整流作用が発生しているとする熱流の向きによって格子振動エネルギースペクトルのミスマッチが異なっているはずである。しかしこの図を見る限りでは大きな変化は見られない。これは defective 部においても欠陥が存在するのは一部であることから，フォノン DOS の違いが pristine 部と defective 部の 2 領域の違いとしては現れないためである。



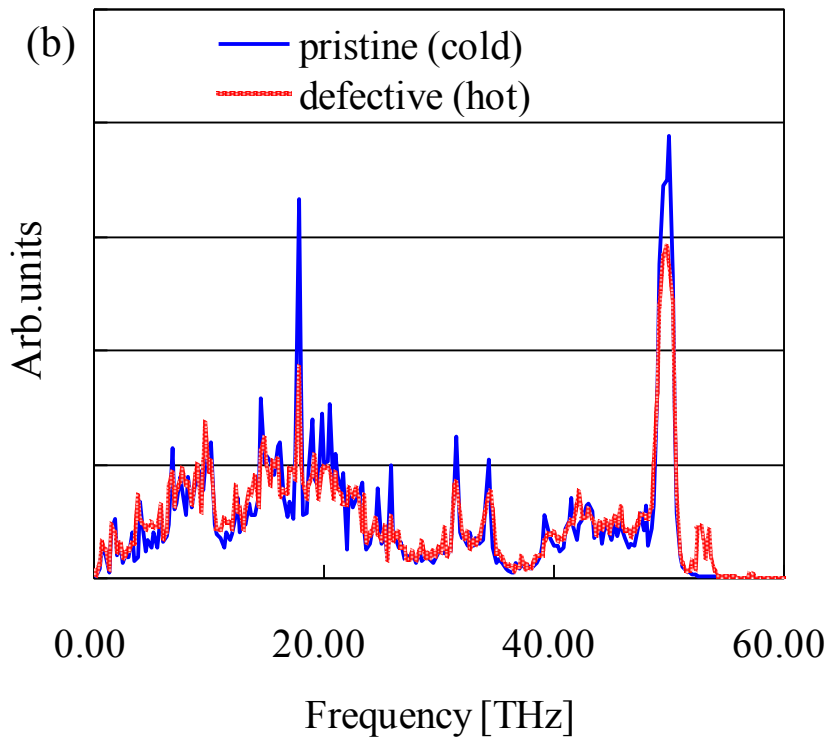
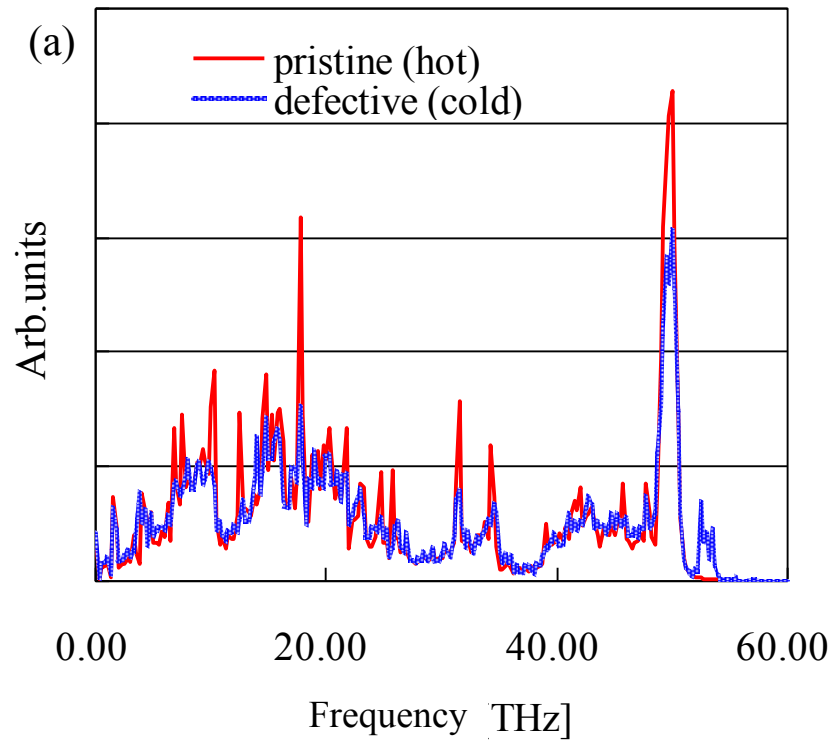


Figure 4.6 Phonon DOS: (a) case of heat flow from pristine part to defective part and (b) case of heat flow from defective part to the pristine part.

そこで空孔欠陥の近傍の原子 (Figure 4.2 において赤い破線で囲まれた原子) のみから格子振動エネルギースペクトルを計算したものを Figure 4.7 に示す. 計算条件は Langevin 法, $T_L, T_R = 320 \text{ K}, 280 \text{ K}$ であり, pristine 部から defective 部へ熱流が発生する場合である. 全体の平均値として得られた Figure 4.6 とは大きく異なる傾向が得られた. これは空孔欠陥近傍の原子は共有結合の数が少ないため原子間の力が相対的に小さくなるためである. このことから, 今回用いた系では熱整流に関わるフォノンミスマッチは各欠陥近傍の原子とその周りの原子に存在しているため複雑であり議論が難しい.

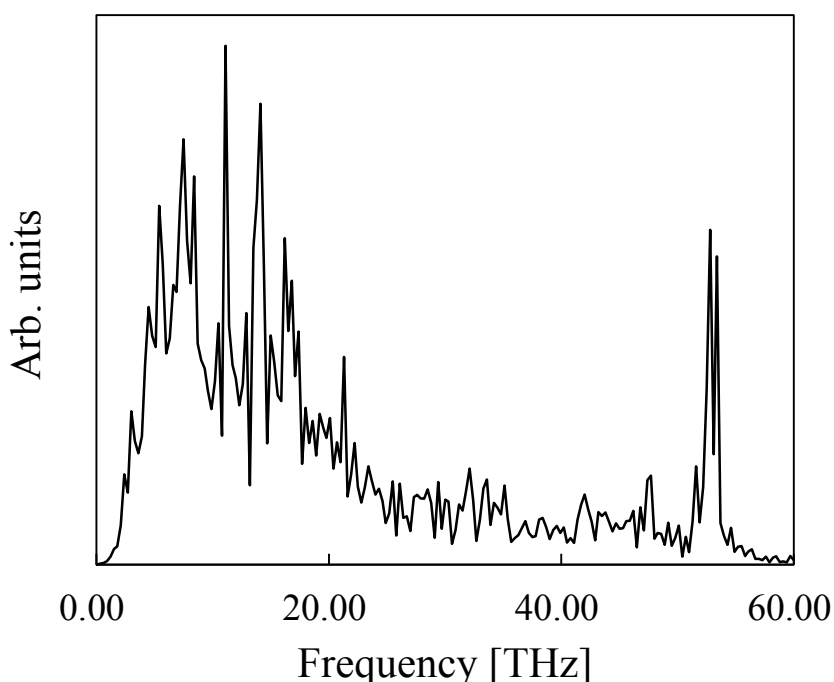


Figure 4.7 Phonon DOS obtained from atoms near vacancy.

4.3 一次元格子モデルを用いた解析

前述のように欠陥が不均一に分布した SWNT を用いた分子動力学ではフォノンフィルタリングの効果を議論することが難しい. そこで一次元(1D)格子モデルを用いた解析を行う. 1D 格子モデルでは MD と同様に各質点に作用するポテンシャル力を計算することで運動をシミュレーションする. 1D 格子において運動は軸方向に限られており, ポテンシャルは仮想的なものであるが, そのように単純化することで原理的な考察が可能となる. 格子モデルには単純な非線形格子の 1 つである FPU- β 格子を用いる. FPU- β 格子は熱伝導率に長さ依存性を有する[125]ため, 同様に熱伝導率の長さ依存性を持つ SWNT を模擬するのに適すると考えられ, ばね定数を変化させることによって単純に欠陥を模擬できるためである. 本

解析で用いた 1D 格子は Figure 4.8 のように右側半分のバネ定数 k_R を左側のバネ定数 k_L よりも小さくすることによって欠陥近傍の原子を模擬している。

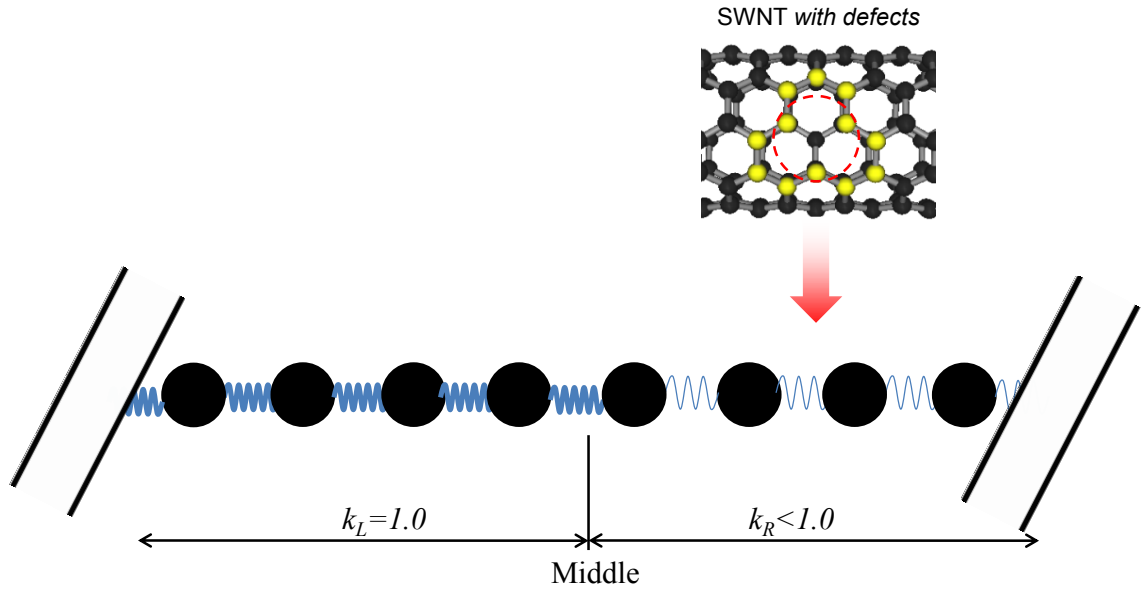


Figure 4.8 1D model for simulating the atoms near defects of SWNT.

4.3.1 計算手法

用いた 1D 格子はそれぞれ $N+1$ 個の格子を持つバネ定数 k_R とバネ定数 k_L の 2 つの部分から成り、次のようなハミルトニアンで表現される。

$$H = \sum \frac{p_i^2}{2m} + V_i(x_{i+1} - x_i - a) = \sum \frac{p_i^2}{2m} + V_i(q_{i+1} - q_i) \quad (4-32)$$

$$V_i(q_{i+1} - q_i) = k_i \left[\frac{1}{2}(q_{i+1} - q_i)^2 + \frac{\beta}{4}(q_{i+1} - q_i)^4 \right] \quad (4-33)$$

ここで p_i は運動量, m は粒子質量, a は平衡位置における原子間距離, x_i は質点の位置であり, $q_i = x_i - ia$ は平衡位置からのずれを表す. V は非調和格子を表現する FPU- β ポテンシャルであり, β は非線形性を決めるパラメータである. バネ定数 k_i は欠陥をシミュレーションするために, 2 つの領域で異なる値を適用する ($k_i = k_L$ for $0 \leq i \leq N$, $k_i = k_R$ for $N+1 \leq i \leq 2N$). SWNT の空孔欠陥の近傍は共有結合の数が少ないため原子間の力が相対的に小さくなる. よって $k_L > k_R$ とすることで空孔欠陥近傍の原子をシミュレーションする.

両端の粒子 ($i = 0, 2N+1$) に固定境界条件を用いた. 温度制御法には Nosé-Hoover 法を用い

た. Nosé-Hoover 法の 1D 格子での記述は次のようになる. 1 番目の粒子の温度を T_L , $2N$ 番目を T_R と制御することとする. この 2 粒子の運動は次のように表される

$$\begin{aligned} m\ddot{q}_1 &= -\zeta_L \dot{q}_1 + f(q_1 - q_0) - f(q_2 - q_1) \\ m\ddot{q}_{2N} &= -\zeta_R \dot{q}_{2N} + f(q_{2N} - q_{2N-1}) - f(q_{2N+1} - q_{2N}) \end{aligned} \quad (4-34)$$

$f(q_i - q_{i-1}) = -V(q_i - q_{i-1})$ は粒子間相互作用によって i 番目の粒子と $i-1$ 番目の粒子間に働く力である. 減衰力の係数 ζ_L, ζ_R は, 次の式で計算される.

$$\begin{aligned} \dot{\zeta}_L &= \frac{1}{\Theta^2} \left(\frac{m\dot{q}_1^2}{T_L} - 1 \right) \\ \dot{\zeta}_R &= \frac{1}{\Theta^2} \left(\frac{m\dot{q}_{2N}^2}{T_R} - 1 \right) \end{aligned} \quad (4-35)$$

Θ は熱浴の緩和時間である. 本シミュレーションでは境界での影響や定常状態の達するまでの時間を考慮して $\Theta = 1$ を用いた[126]. 粒子の運動方程式の数値積分法には速度 Verlet 法を用いた.

$$\begin{aligned} q_i(t + \Delta t) &= q_i(t) + \Delta t \left(\dot{q}_i(t) + \Delta t \frac{F_i(t)}{2m} \right), \\ \dot{q}_i(t + \Delta t) &= \dot{q}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m} (F_i(t + \Delta t) + F_i(t)) \end{aligned} \quad (4-36)$$

F_i は i 番目の粒子に作用する力である. パラメータは簡素化のために粒子質量, 格子定数, 非調和定数を $m = a = \beta = 1$ とし, 左側の領域のバネ定数として $k_L = 1$ とした. 粒子数は $2N = 128$ とした. さらに温度セットを $T_L = T_0(1 + \Delta)$, $T_R = T_0(1 - \Delta)$ と定義し, $\Delta > 0$ の場合熱流が左から右へ流れる. 調節するパラメータは k_R , Δ と平均温度 T_0 とする.

1D 格子における熱流束は次のように定義する[127].

$$J_n = a \langle \dot{x}_n F(x_{n+1} - x_n) \rangle \quad (4-37)$$

ここで $\langle \rangle$ は時間平均である. 左から右への熱流束を正と定義する. さらに系のバルク部分の粒子 ($2 \leq i \leq 2N-1$) の平均熱流束は次の様に求められる.

$$J = \frac{1}{2N-2} \sum_{i=2}^{2N-1} J_i \quad (4-38)$$

定常状態において，熱流束の時間平均ではなく各 time step における値をプロットすると，Figure 4.9 (a)のようにある値を中心に変動する．一方，各 time step における熱流速の時間平均値の変化の履歴をプロットしていくと Figure 4.9 (b)のようになる．時間平均を十分行うことで熱流束が一定値に収束していることがわかる．Figure 4.9 (b)における点線は，時間平均熱流束の最終 time step における値の $\pm 0.5\%$ の熱流束を表している．本節では，このように熱流束の時間平均値の履歴が最新の time step の値の $\pm 0.5\%$ 以内に収まっている状態が 2×10^6 無次元時間の間継続した時の熱流束の時間平均値を定常状態における熱流束と定義し，すべてのシミュレーションにおいて J がこのような定常値に達するまでシミュレーションを行った．したがって，各物理量の取得時間や計算の継続時間は計算条件によって異なる．

熱輸送現象を詳細に議論するために温度分布と格子振動エネルギースペクトルを計算する必要がある．ある原子 i の温度は $T_i = m \langle \dot{x}_i^2 \rangle$ と定義する．格子振動エネルギースペクトル（フォノン DOS）は速度のパワースペクトル $D(f)$ として計算される．

$$D_i(f) = \frac{|V_i|^2}{t_s} \quad (4-39)$$

$$V_i = \int_0^{t_s} \dot{q}_i \exp(-i2\pi f t) dt \quad (4-40)$$

t_s はサンプリング時間， f は周波数である．以降に示す計算結果は無次元時間 $t(k_L/m)^{1/2}$ を導入することで無次元化している[128]ため温度や熱流束を \tilde{T} や \tilde{J} のように表記している．

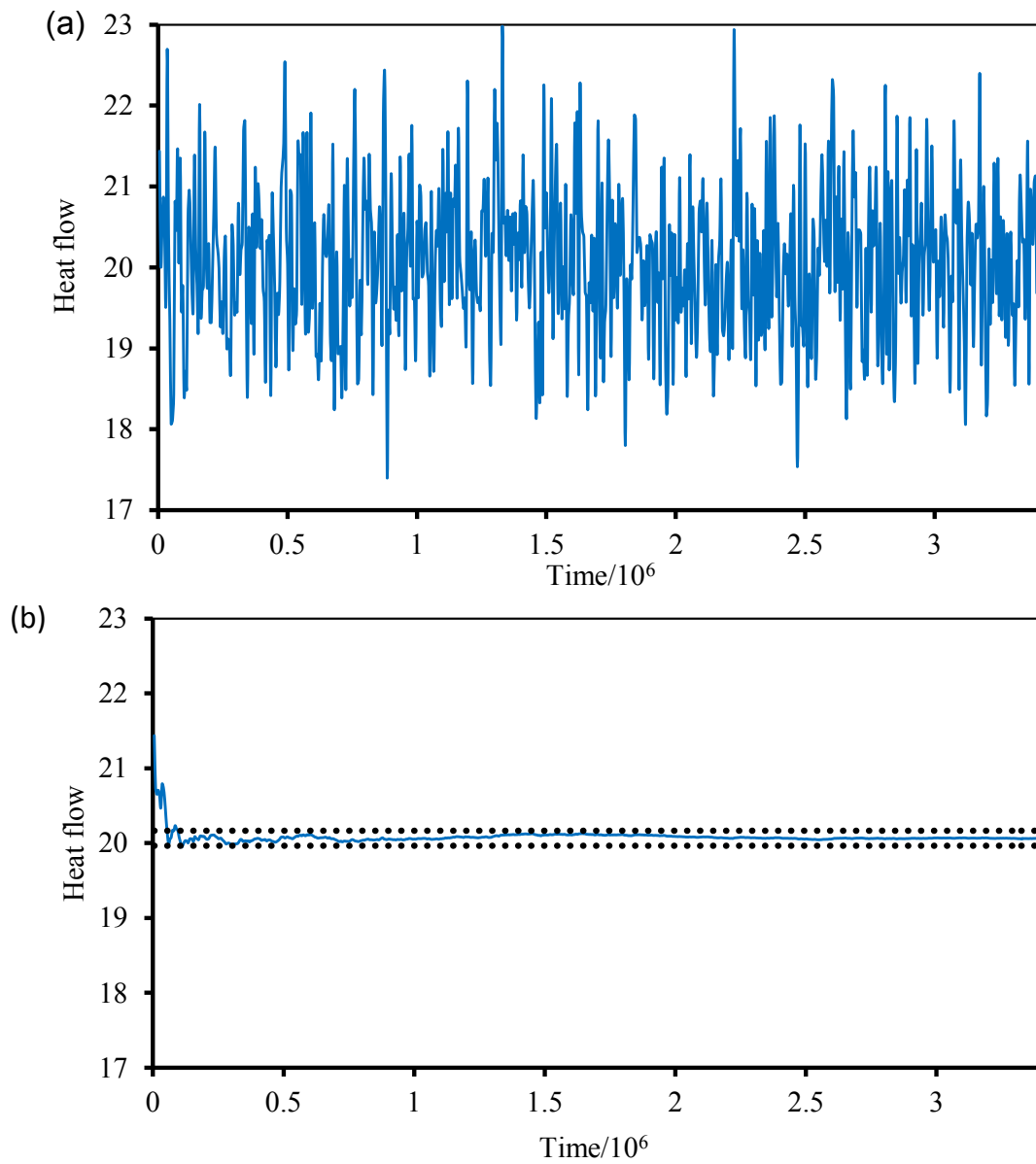


Figure 4.9 (a) Fluctuation of instantaneous heat flux averaged every 5×10^3 dimensionless time. (b) Temporal average of the dimensionless heat flux. Two dot-lines show $\pm 0.5\%$ of final value.

4.3.3 計算結果

$k_R = 0.1, 0.01$, $\tilde{T}_0 = 100$, $\Delta = 0.7, -0.7$ によって得られた温度分布をFigure 4.10に示す. 破線が $k_R = 0.1$ の場合を表し, 実線が $k_R = 0.01$ を表す. 右側の領域は, 左側の領域に比べてバネ定数が小さいために熱伝導率が低いと考えられる. Figure 4.10を見ると右側の領域の方が温度勾配が大きく, 熱伝導率が低いことがわかる. また, 2領域の境界である $i = 65$ と 66 の粒子間に温度ジャンプが生じている. このジャンプはフォノンのミスマッチによる熱抵抗であり, バネ定数の違いによるフォノンのミスマッチの影響が顕著に現れている. 2領域でのバネ定数の差を大きくすると温度ジャンプも増え, より大きな界面熱抵抗が発生している.

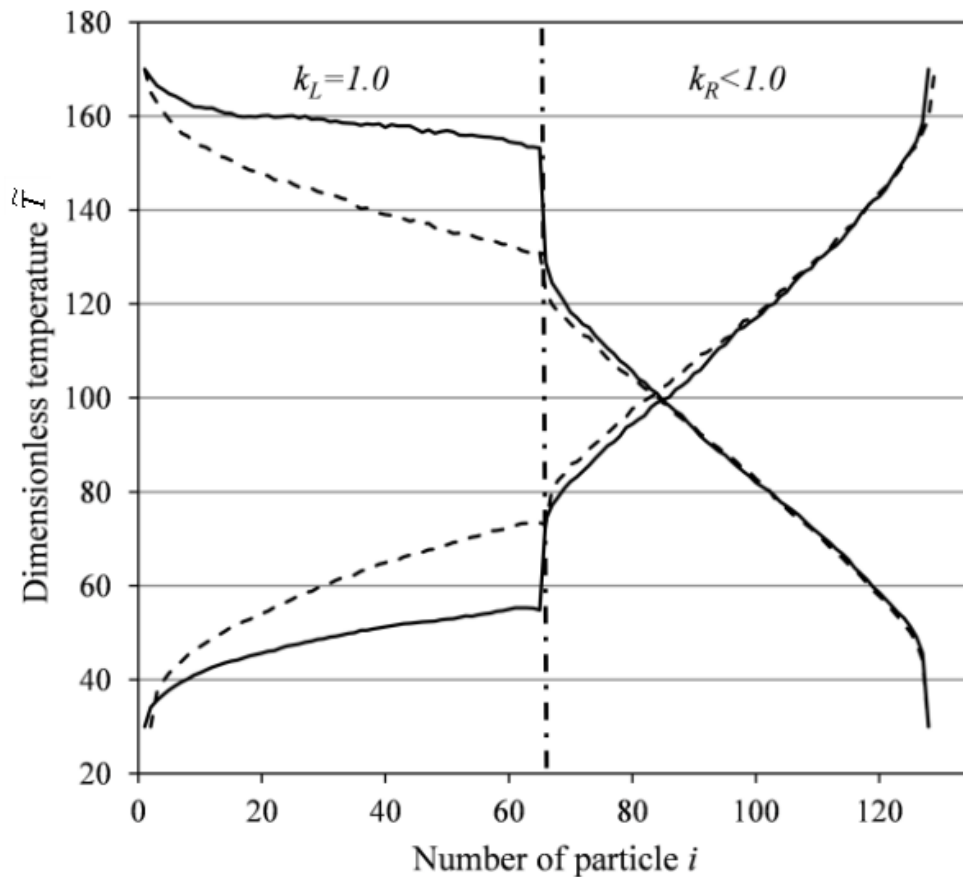


Figure 4.10 Temperature profile of 1D chain model using $k_R = 0.1$ (dashed line), 0.01 (solid line).

計算された \tilde{J}_+ ($\Delta > 0$, 左から右への熱流束) と \tilde{J}_- ($\Delta < 0$, 右から左への熱流束)を熱整流作用とともにTable 4.4に示す. 得られた熱整流作用($-\tilde{J}_-/\tilde{J}_+$)はすべて1よりも大きい. つま

り、右側の小さなバネ定数を持つ部分が高温の場合に熱流が大きい。これは小さなバネ定数を有する部分はSWNTの欠陥部分を意味するため、4.2節の結果と同じ傾向である。

k_R の違いによる傾向を見てみると $k_R = 1$ のときの系は全体として一様の格子鎖として見なすことができるため熱整流作用は発生しない。 k_R が小さくなるほど熱整流作用は強くなっている。これは左右でバネ定数の値が異なるほどフォノンのミスマッチによる効果が大きくなるためである。さらに温度差 $|\Delta|$ が大きいほど熱整流作用が増大することがわかった。

Table 4.4 Obtained heat flow and calculated thermal rectification rates.

\tilde{T}_0	$ \Delta $	k_R	\tilde{J}_+	\tilde{J}_-	Rectification
100	0.7	1	26.460	-26.927	1.000
100	0.7	0.1	16.496	-17.939	1.087
100	0.7	0.01	7.932	-9.996	1.260
100	0.9	0.1	21.283	-23.298	1.095
\tilde{T}_0	$ \Delta $	k_R	$\tilde{J}_+ \times 10^3$	$\tilde{J}_- \times 10^3$	Rectification
1	0.7	0.1	60.596	-66.104	1.091
0.1	0.7	0.1	2.756	-4.223	1.532
0.01	0.7	0.1	0.167	-0.267	1.598

4.3.4 考察

熱浴, 固定原子を除く両端の5つの粒子の運動から計算されたフォノン DOS を Figure 4.11 に示す。条件は $\tilde{T}_0 = 1, |\Delta| = 0.7, k_R = 0.1$ であり、実線は左側 ($k_L = 1$) の粒子のフォノン DOS を、破線は右側 ($k_R = 0.1$) の粒子の DOS を表す。また、Figure 4.11 (a) は $\Delta > 0$ の場合、($\tilde{T}_L = 1.7, \tilde{T}_R = 0.3$)、Figure 4.11 (b)は $\Delta < 0$ の場合 ($\tilde{T}_L = 0.3, \tilde{T}_R = 1.7$) を示す。(b)と比べると、(a)は左側の領域のフォノンがより高い周波数まで分布し、右側の領域は高周波数のフォノンの分布がなくなっており、バネ定数の小さな方から大きな方へ熱が流れる Figure 4.11 (b)の方が明らかに2領域のフォノン DOS が大きく重なっていることがわかる。したがって $\Delta < 0$ (右側の格子から左側への方向)の場合の方がより熱が流れやすい熱整流作用が生じる。このように熱流の向きによってフォノンのミスマッチが異なるのは、熱流の方向によって両端の温度が入れ替わることで各領域のフォノン DOS が温度依存性のために変化するためである。熱整流作用の傾向を議論するためにはフォノン DOS の温度依存性を明らかにする必要がある。

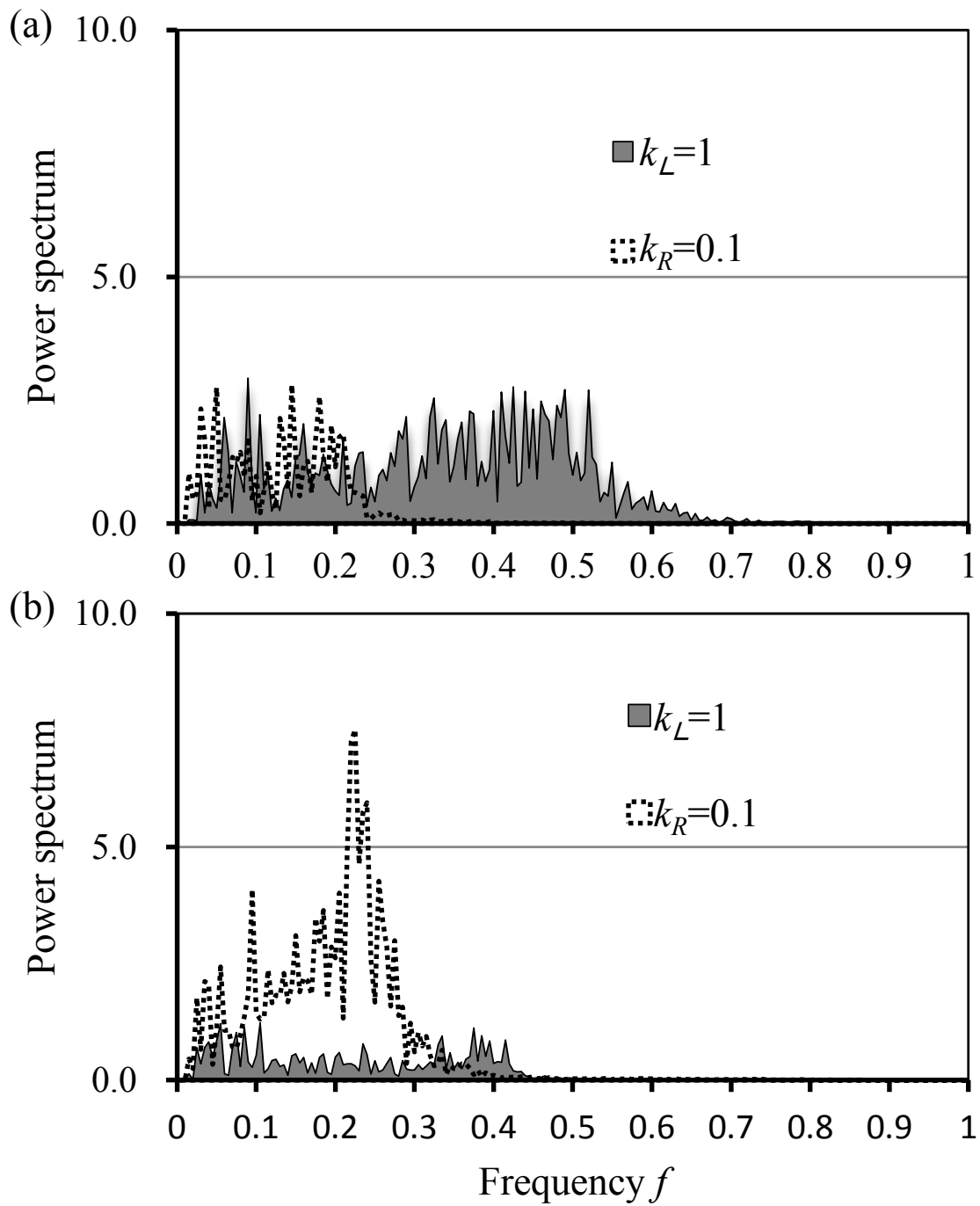


Figure 4.11 Phonon spectra for $k_R = 0.1$, $|\Delta| = 0.7$, and dimensionless temperature is 1. (a) shows phonon spectra for $\Delta > 0$. (b) shows phonon spectra for $\Delta < 0$.

FPU- β モデルではフォノンDOSの周波数領域が調和振動子のフォノンDOS周波数領域($0 < f < \sqrt{4k}/2\pi$)から温度の上昇とともに逸脱し、次の式で表すことができる。

$$0 < f < \frac{\sqrt{4k + 6\sqrt{\tilde{T}k}}}{2\pi} \quad (4-41)$$

これはLanら[129]によって提案されたFPU- β モデルのフォノンDOSの周波数領域の推定式である。式の中に非調和性が $6\sqrt{\tilde{T}k}$ として現れている。Figure 4.11 (a)は $\Delta > 0$, $\tilde{T}_L = 1.7$, $k_L = 1$, $\tilde{T}_R = 0.3$, $k_R = 0.1$ の条件で得られたフォノンDOSであり、この条件を用いて式(4-41)より左右の領域のフォノンDOSの推定周波数領域 f_L , f_R を計算すると、 $0 < f_L < 0.55$ と $0 < f_R < 0.19$ となる。これらの予測は数値計算によって得られたFigure 4.11 (a)と良い一致を見せている。また、 $\Delta < 0$ の場合の推定周波数領域を計算すると、 $0 < f_L < 0.43$ ($\tilde{T}_L = 0.3$, $k_L = 1$) , $0 < f_R < 0.27$ ($\tilde{T}_R = 1.7$, $k_R = 0.1$)となり。Figure 4.11 (b)に見られる結果と良く一致している。このことから、式(4-41)は今回の計算におけるフォノンDOSの周波数領域を良く推定しているといえる。よって、これ以降この式を用いてフォノンDOSの温度依存性の傾向を議論することとする。

式(4-41)より、FPU- β モデルでは、バネ定数が大きい、もしくは温度が高いほどフォノンDOSが高周波数まで及ぶことがわかる。Figure 4.11 (a) ($\Delta > 0$) の場合、左側の領域はバネ定数が大きい上に高温であるためフォノンDOSの周波数領域が高周波まで及ぶ条件であると言える。一方で左側の領域はバネ定数の小さく低温であるためにフォノンDOSの周波数領域が狭い領域に限られる。Figure 4.11 (b) ($\Delta < 0$) の場合、左側の領域はバネ定数は大きいままだが温度が低いために(a)に比べるとフォノンの分布が狭くなり、右側の領域はバネ定数は小さいが温度が高くなるので(a)に比べて高周波数までフォノンの分布が及ぶことになる。そのため(a)では2領域のフォノンDOSが大きく乖離し、(b)では2領域のフォノンDOSがよく重なる。これが、バネ定数が異なる格子をつなげた系において熱整流作用が発生する物理である。4.2節のSWNTを対象としたMDにおいては、このようなフォノンフィルタリングの効果が各欠陥において局所的に発生し、熱整流作用の要因となっていると考えられる。

Table 4.4に見られる $|\Delta|$ の効果も式(4-41)によって理解することができる。 $|\Delta| = 0.9$ の場合、非調和項($6\sqrt{\tilde{T}k}$)における温度 \tilde{T} の効果が $|\Delta| = 0.7$ に比べて大きくなる。結果として、 $|\Delta|$ が増加すると $\Delta > 0$ と $\Delta < 0$ で熱流の方向が変わることでより大きくフォノンDOSの周波数領域が変化し熱整流作用も大きくなる。 k_R が減少することで熱整流作用が増加することはFigure 4.10の温度分布より理解できる。この温度分布をみると、2領域の境界においてフォノンフィルタリングによる温度ジャンプが生じている。Figure 4.11では、傾向を議論するために系の両端の粒子からフォノンDOSを計算しているが、実際にはフォノンフィルタリングはこの温度ジャンプの両隣の粒子間のフォノンDOSの違いによって発生している。Figure 4.11を見ると $k_R = 0.1$ と比べて、 $k_R = 0.01$ の方が熱流方向に関わらず、界面の温度ジャンプが大きい。

これは、バネ定数の違いがより大きいためにフォノンDOSがより異なり、フォノンフィルタリングによってより大きな熱抵抗が発生しているためである。しかしながら、このフォノンフィルタリングの大きさは、直接的には熱整流作用とは関係が無い。なぜなら、熱整流作用が発生するためには単にフォノンフィルタリングの効果が大きければ良いわけではなく、熱流の方向によってこの大きさが変化することが重要だからである。 $k_R = 0.01$ においては界面の温度ジャンプが大きいために、フォノンDOSの温度依存性の原因となる熱流を入れ替えた際の温度の変化が大きい。そのため、 $k_R = 0.1$ よりもフォノンDOSの温度依存性による変化が大きく生じ、熱整流作用も大きくなる。

今回の条件では最大で熱整流作用が 1.6 であり、バネ定数を変化させる方法では、低周波数において必ずフォノンバンドが重なってしまい完全に断熱することが出来ず熱流を完全に制御することはできないことがわかる。より大きな熱整流作用を得るために両端の温度差をより大きくするということが考えられる。ここで無次元温度 \tilde{T} を実温度 T に次式を用いて変換することで温度差について検討する[128].

$$T = \frac{m\omega_0^2 a^2}{k_B} \tilde{T} \quad (4-42)$$

m は粒子の質量、 ω_0 は周波数、 a は粒子の平衡位置、 k_B はボルツマン定数である。今回はこれらの係数に SWNT の値、 $a = 0.145$ nm、 $\omega_0 = 10$ THz、 $m = 1.994 \times 10^{-26}$ kg、 $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K を用いることで、 $T \sim 3000 \tilde{T}$ が得られた。これより、本計算における無次元温度 $\tilde{T} = 0.1$ が実温度における室温に対応していると言える。また、1D 格子の粒子数は 128 であるので、全長を計算すると約 18 nm (= 127 × 0.145 nm) となる。両端の温度差は約 420 K である。つまり、わずか 18 nm 程度の距離に約 420 K もの温度差が生じていることになり現実的には非常に非平衡度の高い状態である。そのため、これ以上両端の温度差を大きくすることは難しいと言える。

4.4 まとめ

過去の実験によって MWNT または BNNT の外側に $C_9H_{16}Pt$ を堆積させることで質量付加を行い、質量勾配をつけた系において熱整流作用が得られている。しかしながら、堆積物はアモルファスであり、その熱伝導率は低い。また、格子に Pt が置換しているとは考えられない。したがって堆積で達成された $C_9H_{16}Pt$ の質量付加による熱伝導への影響はほとんどないと考えられ、熱整流作用への影響もほとんどないと考えられる。そこで、堆積に用いられる高エネルギーのビームによりナノチューブ内に欠陥が生成され、その欠陥の不均一性により熱整流作用が生じると考え、欠陥が不均一に分布した SWNT を用いた数値計算によって実験と同様に熱整流作用が発生することが報告されていた[86]。しかしながら、既存の数値計算では温度制御に Langevin 法を用いているために熱浴の部分で温度ジャンプが生じ熱整流作用の要因が欠陥か熱浴によるものか明らかでなかった。そこで、熱浴部分に温度ジャンプが生じない Nosé-Hoover 法を用いた計算を行うことで Langevin 法と同様に熱整流作用が発生することを確認し熱整流作用が欠陥によるものであることを明らかにした。さらに、一次元格子を用いたモデル計算を行うことで熱整流作用がフォノンの不整合のために得られることがわかった。さらに、熱整流作用の温度差に対する依存性やバネ定数依存性を明らかにした。

第5章 SWNT の熱伝導率計測手法の開発

5.1 概要

SWNT はカイラリティによって電気的特性が大きく異なることが知られているが、熱伝導に関しては数値計算によってカイラリティの影響はチューブの直径や欠陥密度に比べ小さく[75]、低温においてのみジグザグ型 SWNT の熱伝導率が高い[76]ことが予測されている。欠陥依存性に関しては、全粒子の内 1% の空孔欠陥によって 80% 熱伝導率が減少するなど欠陥が大きく熱伝導率を減少させる[66, 67]ことが複数の数値計算によって示されている。しかしながら、カイラリティ、欠陥依存性に関して実験的知見は少ない。さらに SWNT の熱伝導率計測に関しては直径の不確かさが大きな誤差要因となる[15]が、カイラリティを把握した上で計測を行えば直径を厳密に求めることができ SWNT の真の熱伝導率を計測することが可能となる。ただし、SWNT は直径 1 nm 程度でありハンドリングが困難である。そこで SWNT をハンドリングすることなく四端子電極間に架橋させる手法を開発しラマン分光を組み合わせることで SWNT のカイラリティや欠陥量を把握した上で熱伝導率を計測するための手法を構築する。

5.2 熱伝導率計測の原理

ここでは SWNT に直接通電加熱することによって熱伝導率を求める原理を解説する。SWNT は金属的なものを用いることとし SWNT の抵抗と温度の関係は金属同様に一次関数的であると仮定している。そのため、計測の際にラマン分光によって SWNT を調べ、金属的なものを選び出してから計測する必要がある。また、通電加熱によって熱伝導率を計測するには基板への熱散逸を考えなくて良いように SWNT が基板から浮いた状態で電極間に懸架されていることが重要である。

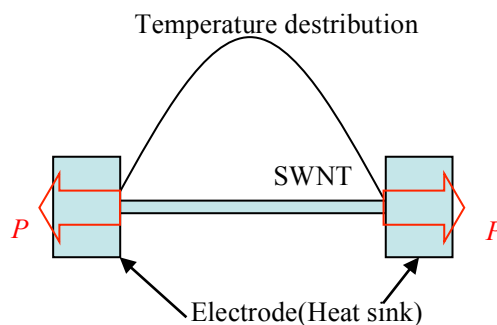


Figure 5.1 Temperature distribution in SWNT.

Figure 5.1 に SWNT を電極兼ヒートシンクと接続して通電加熱した場合の模式図を示す。図中の SWNT 上の曲線はヒートシンクの温度 T_0 からの SWNT の温度上昇を表す。このように両端がヒートシンクとつながった SWNT に電気を流すとジュール発熱により SWNT 内の温度上昇の分布は二次曲線形状となる。両端はヒートシンクなので温度上昇は 0 である。ここで真空中においては熱の通り道は SWNT のみであり、SWNT の幾何形状が既知であれば、ある発熱量に対する定常状態での温度上昇の分布は SWNT の熱伝導率によって決定される。すなわち一次元熱伝導方程式(定常状態)から SWNT 内の温度分布は

$$T(x) = -\frac{p}{2k}x^2 + \frac{p}{2k}lx + T_0 \quad (5-1)$$

である。 x は SWNT の長手方向の位置、 p は単位時間単位体積当たりの発熱量、 l はヒートシンク間の SWNT の長さ、 k は熱伝導率である。

さらに金属の電気抵抗が温度に対して線形であることを利用すると、ヒートシンクの温度 T_0 で加熱量 $p = 0$ のときの電気抵抗 $R(0)$ は基準とする温度 T_{ref} における抵抗値 R_{ref} から次式で表される。

$$R(0) = R_{ref} + \alpha(T_0 - T_{ref}) \quad (5-1)$$

ここで α は抵抗温度係数である。 $\beta = \alpha/R_{ref}$ とすると

$$\frac{R(0)}{R_{ref}} = 1 + \beta(T_0 - T_{ref}) \quad (5-2)$$

である。ヒートシンクの温度 T_0 で加熱量 p を与えたときの電気抵抗 $R(p)$ はその時の SWNT の平均温度を T とすると

$$\frac{R(p)}{R_{ref}} = 1 + \beta(T - T_{ref}) \quad (5-3)$$

(5-3)式から(5-2)式を引くと

$$\beta(T - T_0) = \frac{R(p) - R(0)}{R_{ref}} \quad (5-4)$$

上式は，平均温度上昇量 ΔT と電気抵抗の上昇量 ΔR を用いて次のように表される．

$$\Delta T = \frac{\Delta R}{\beta R_{ref}} \quad (5-5)$$

平均温度上昇量 ΔT を単位長さ辺りの温度上昇量として次式のように定義する．

$$\Delta T = \frac{1}{l} \int_0^l (T - T_0) dx \quad (5-6)$$

これを(5-1)式を用いて計算すると

$$\Delta T = \frac{p}{12k} l^2 \quad (5-7)$$

と求めることができる．ここで， p は単位体積当たりの発熱量であり，SWNT の断面積 A を用いて次式で表される．

$$p = \frac{P}{lA} \quad (5-8)$$

これらの関係より熱伝導率を求めると

$$\begin{aligned} k &= \frac{pl\beta R_{ref}}{12A\Delta R} \\ &= \frac{pl\alpha}{12A\Delta R} \end{aligned} \quad (5-9)$$

となる．

5.3 センサの製作方法

四端子法計測に用いる電極，導線とのコンタクト部分を含む回路は電子線リソグラフィ

一、電子線加熱真空蒸着、リフトオフ法、フォトリソグラフィ、等方的エッチングなどのMEMS技術を応用してSi基板上に製作される。電圧端子の幅5 μm 、電流端子の幅30 μm であり、電圧端子間の間隔は10 μm 、電流端子と電圧端子の間隔は5 μm である。通電加熱によって熱伝導率を計測するためにはSWNTが基板から浮いた状態で電極間に懸架される必要がある。そのため、電圧端子の間、電流端子と電圧端子の間はトレンチ構造にする。

製作の手順をFigure 5.2に示し各手順の説明と用いた装置・条件を以下に述べる。ここで、2.3節のT字一体型センサの製作過程との主な違いは5)にフォトリソグラフィの工程が入る点である。SiO₂層をエッチングする前にフォトレジストで電極の外側の部分を保護することで電極間のみSiO₂層、Siがエッチングされる。一般的に、Si基板上にCVD法でSWNTを合成する場合、触媒である基板上に堆積された金属ナノパーティクルがSiと反応[130]して触媒としての働きを失わないようにTiN(厚さ80nm[130])や、SiO₂(厚さ数10nm~100nm[131, 132])の保護層がSiとの間に必要である。一度SiO₂層がエッチングされた電極間の部分には十分な厚みのSiO₂層が存在しないためSWNTが合成されず、厚いSiO₂層(180nm)が残っている電極の外側においてのみSWNTが合成される。

- 1) スピンコータを用いてEBレジストをSi基板に塗布する。基板には厚さ180nmのSiO₂層を持つSi基板を用いている。スピンコート後に180 $^{\circ}\text{C}$ で4分間プリベイクを行う。

【装置】MIKASA 1H-DX2

【条件】ZEP520-A(日本ゼオン), 5000rpm, 60秒

- 2) レジストを電子線露光したあと現像液に浸すことでパターンを製作する。

【装置】日立S-4300SE, 東京テクノロジー-BEAM DRAW

【描画条件】加速電圧: 20kV, 電流量: 1000pA, ドーズ時間: 0.3 μs , ドーズ量 37.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

【現像条件】現像液(日本ゼオン ZED-N50), リンス液(日本ゼオン ZMD-B)にそれぞれ26 $^{\circ}\text{C}$ で3分間。

- 3) 電子線加熱真空蒸着装置を用いてPt(40nm)をTi(8nm)を基板上に蒸着する。Tiを先に蒸着することでPt薄膜と基板を接着する。

【装置】昭和真空 SEC-12

【条件】EB電流: 0.1~0.12A(Ti), 0.23~0.27A(Pt), 堆積レート 0.9~1.3 $\text{\AA}/\text{s}$

- 4) リフトオフによりレジストを除去する。これによりPt/Ti薄膜の四端子電極及びコンタクトパッドが残る。

【条件】ZDMAC, 45 $^{\circ}\text{C}$, 4分間

- 5) フォトリソグラフィを行う。スピンコータを用いてフォトレジストをSi基板に塗布する。スピンコート後は90 $^{\circ}\text{C}$ で2分間プリベイクを行う。あらかじめ準備しておいたマスク、マスクアライナを用いて露光(0.8秒)、現像を行い130 $^{\circ}\text{C}$ で5分間ポスト

ベイクを行う。

【装置】MIKASA 1H-DX2 (レジスト塗布), ユニオン工学 PEM-800 型 (露光)

【レジスト塗布条件】OMR-85 (東京応化工業), 3000 rpm, 20 秒

【現像条件】OMR 現像液 SG, OMR リンス液 (東京応化工業), それぞれ 90 秒

- 6) SiO₂層をエッチングする。5)の工程でフォトレジストを除去した部分のみエッチングされる。エッチング後は、純水で二度洗浄を行い、エタノール置換を行い 75°C に加熱したホットプレート上で乾燥させる。

【条件】バッファードフッ酸 (ダイキン工業 BHF63), 室温, 3 分 5 秒

- 7) 酸化膜エッチングにより露出した Si をプラズマ装置を用いて等方的にエッチングする。3 回のプラズマ照射の間に 3 分間のインターバルを設ける。この工程により四端子における電圧端子間や電流端子間の Si がエッチングされるため白金端子間に溝ができ、SWNT を基板から浮いた状態で懸架させることが可能となる。

【装置】プラズマリアクター (ヤマト科学 PR500)

【条件】CF₄, パワー70W, 流量 25 mL/min, 3 分間×4 回)

- 8) 最後に Si 基板の絶縁性を高め、フォトレジストを除去するためにプラズマ処理を行う。10 分のインターバルを設ける。

【装置】プラズマリアクター (ヤマト科学 PR500)

【条件】O₂, 150W, 60mL/min, 30 分間×3 回

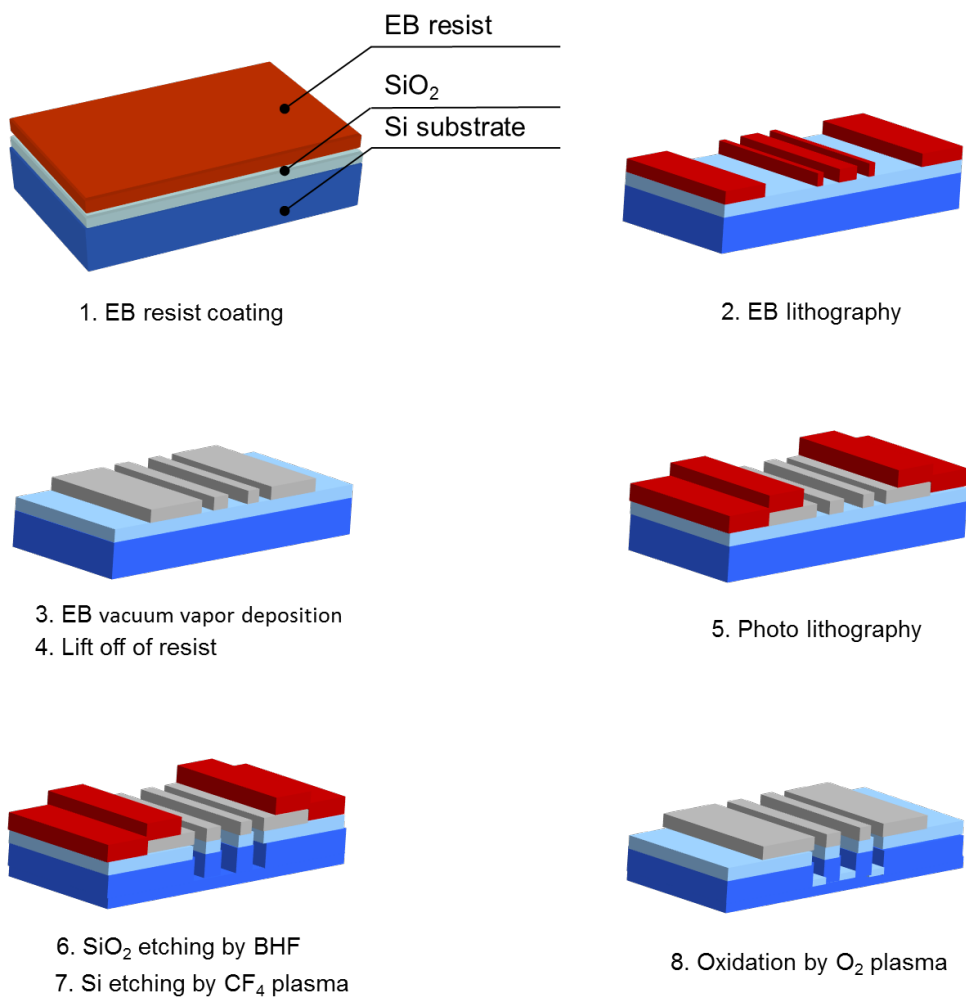


Figure 5.2 Schematics of fabrication process of electrode with trench for four probe method.

5.4 SWNT の合成およびブリッジ構造の実現

SWNT はハンドリングが困難なため製作した基板に SWNT を合成したのちに測定に適した SWNT を選んで残りを切断することによって四端子計測を実現する(Figure 5.3). 手順を以下に示す.

- 1) スパッタリング法によって Fe 触媒を基板に堆積させる.

【装置】桜木理化学機械 ST-071-003

【条件】圧力 0.8 Pa (Ar 雰囲気), 出力 100 W × 2 秒, 膜厚 1~2 nm

- 2) CVD 法によって SWNT を基板上に合成する.

【装置】電気炉:アサヒ理化製作所 ARF1110, 反応管:石英チューブ(石英, 厚さ 2 mm, 外径 30 mm, 内径 26 mm)

【条件】基板を石英のボードに乗せてチューブ内に設置し，Ar(300 sccm)を導入し900 °Cまで昇温した後，H₂(80sccm)3分間，H₂(80sccm)+CH₄(0.3slm)15分間の順にガスを導入することで，SWNTが合成される。

- 3) SWNTがガスの流れの方向に成長。ガスの流れ方向と電極が垂直となるように基板を配置することによって電圧端子と電流端子を横断するような形でSWNTが成長する。
- 4) SWNTが四端子電極間のトレンチに懸架される。
- 5) ラマン分光によってSWNTのカイラリティ，欠陥量を評価する。
- 6) 不要なナノチューブをマニピュレータを用いて物理的に切断する。

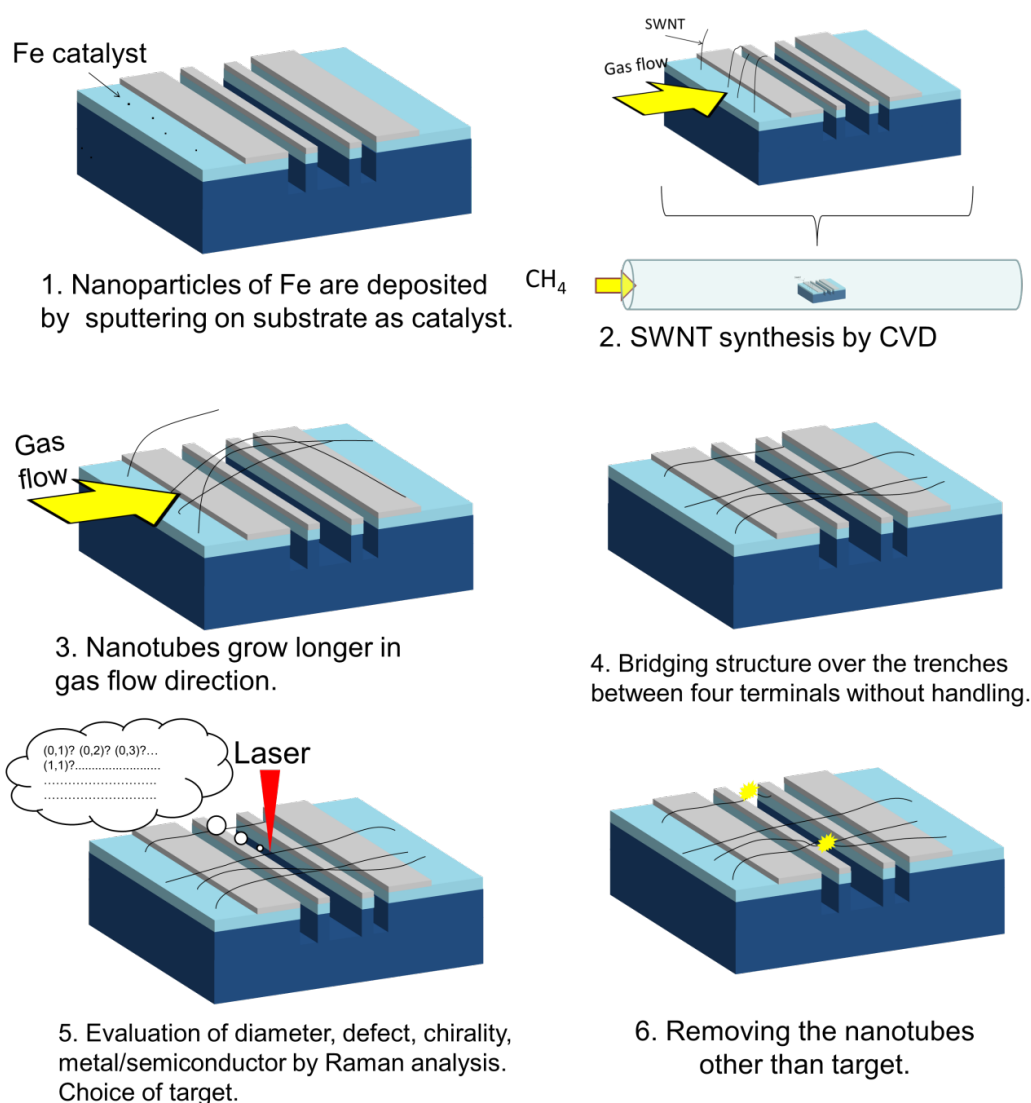


Figure 5.3 Procedure of synthesis of SWNTs on the four-terminal electrodes.

5.5 ラマン分光による SWNT の評価

5.5.1 原理

光がある物質によって散乱されるとき、散乱光の中に入射光の波長と異なる散乱光が現れる。これがラマン散乱である[133]。この波長の変化は入射した光子と分子とのエネルギーのやり取りによるため入射光の振動数を ν_0 、散乱光の振動数を ν_1 、入射前の分子のエネルギー準位を E_0 、ラマン散乱を起こした後のエネルギー準位を E_1 、プランク定数を h とすると散乱前後のエネルギーの保存則から

$$E_0 + h\nu_0 = E_1 + h\nu_1 \quad (5-10)$$

変形すると、

$$E_1 - E_0 = h(\nu_0 - \nu_1) \quad (5-11)$$

となり振動数の差 $\nu_0 - \nu_1$ をラマンシフトと呼ぶ。分子のエネルギー準位の変化が振動状態の変化に依るものである場合、分子固有の振動状態がラマンシフトに現れる。ラマン分光では、このラマンシフトのスペクトルを測定することで物質の分析を行う。

5.5.2 SWNT のラマンスペクトルの特徴

SWNT のラマンスペクトルには以下のピークが現れる。

- ・ G バンド
1590 cm^{-1} 付近に現れる sp^2 結合による振動に起因するピーク。
- ・ D バンド
1350 cm^{-1} 付近に現れるピーク。結晶性と密接に関わり、欠陥が多い場合に強く現れる。
- ・ RBM (radial breathing mode)
150~300 cm^{-1} 付近に見られるピーク。SWNT の直径が伸縮する振動に対応するため、このモードのラマンシフト ω_{RBM} はナノチューブの直径の逆数に比例し、 $d = 248/\omega_{RBM}$ より直径を見積もることができる。

5.5.3 ラマン散乱の共鳴効果

SWNT の電子状態密度(eDOS)はあるエネルギーでピークを示す。このピークはナノチューブの1次元性による van Hove 特異性と呼ばれるもので、この特異点間のエネルギーギャップに対応するエネルギーを持つ励起光が照射された場合、強いエネルギー吸収が起こりラマン信号の強度が強くなる。これが SWNT におけるラマン散乱の共鳴効果である。SWNT は非常に小さいので、単一の SWNT からラマン分光によって測定されるのはこの共鳴効果による信号であり、励起光の波長が異なると測定対象の SWNT から信号が得られたり得られなかったりすることになる。共鳴の起こる励起光の波長は SWNT のカイラリティから eDOS を求めることで計算することが出来るため、共鳴効果が得られるかどうかで SWNT のカイラリティに関する情報を得ることができる。Figure 5.4 に片浦プロット[117, 134]を示す。片浦プロットはレーザー光の波長とそれに共鳴する SWNT のカイラリティの関係をまとめたものである。緑、紫、青の太線は今回のラマン分光に用いたレーザー光：532 nm (2.33 eV), 633 nm (1.96 eV), 785 nm (1.58 eV)に対応している。線の幅は 0.1eV としている。横軸は RBM モードのラマンシフトである。それぞれのプロットは SWNT のカイラリティを表して青いプロットが金属的な SWNT, 赤いプロットは半導体的な SWNT である。あるエネルギーを持ったレーザーを SWNT に照射した場合、例として 532nm(2.33eV)のレーザーを用いたとすると、このレーザーのエネルギーは Figure 5.4 中の緑の太線に対応しており、この太線内のカイラリティを持つ SWNT からだけラマン信号を得られるということである。ただし、ある励起光波長と共鳴するカイラリティは複数存在するので、片浦プロットを用いて SWNT の直径の情報を持つ RBM モードのラマンシフトとあわせて評価することでカイラリティを判定することができる[135]。

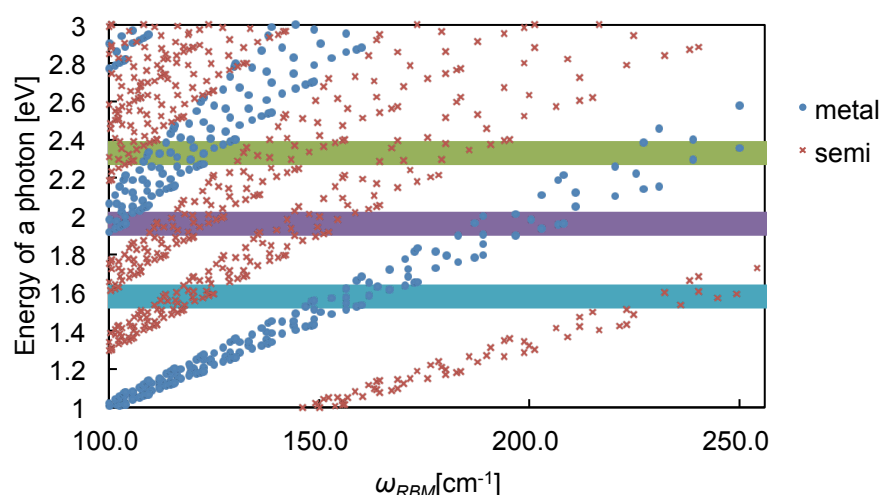


Figure 5.4 Kataura plot.

5.5.4 分析結果

SEM を用いて観察することで、42 本の SWNT が電極間に懸架していることを確認した。この中からバンドルして計測に適していない SWNT を除く 19 本にラマン分光による分析を行った。ただし、ラマン分光では光学顕微鏡で観察しながら試料にレーザーを照射し信号を取得する。光学顕微鏡では SWNT を観察することができないため、あらかじめ SEM 観察で SWNT の位置を確認しておく必要がある。装置は LabRAM ARAMIS(Horiba)を用いた。レーザーの出力は SWNT が損傷しないように 10 mW 以下とした。レーザーの露光時間は 180 秒間、信号の積算回数は 3 回とした。結果として 9 本から RBM の信号を得ることができ金属ナノチューブである可能性のあるものが 3 つ存在した。以下、得られたラマンスペクトルを示す。

波長 532nm のレーザー光を SEM で確認した 19 本の SWNT に対して照射した結果、5 つ SWNT から RBM モードのラマンスペクトルを得ることができた (Figure 5.5)。各色の線は異なる SWNT に対して得られたラマン信号である。300 cm^{-1} に見られるピークは Si によるものである。片浦プロットを Figure 5.6 に示す。横方向の緑の太線はレーザー波長に対応するエネルギーであり、縦軸の線は得られた RBM ピークのラマンシフトである。片浦プロットからカイラリティを判定すると、ラマンシフトの低いピークから、それぞれ(18,7), (18,4), (11,9), (14,4), (10,4)となり(10,4)は金属的ナノチューブである。

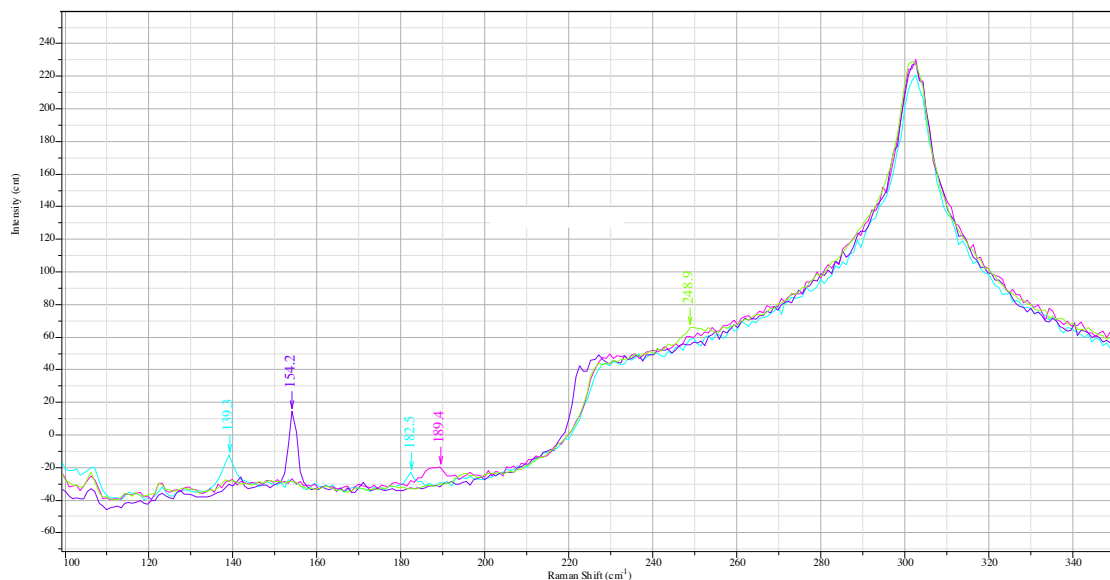


Figure 5.5 Raman signals of RBM mode obtained by using the 532nm-wavelength laser.

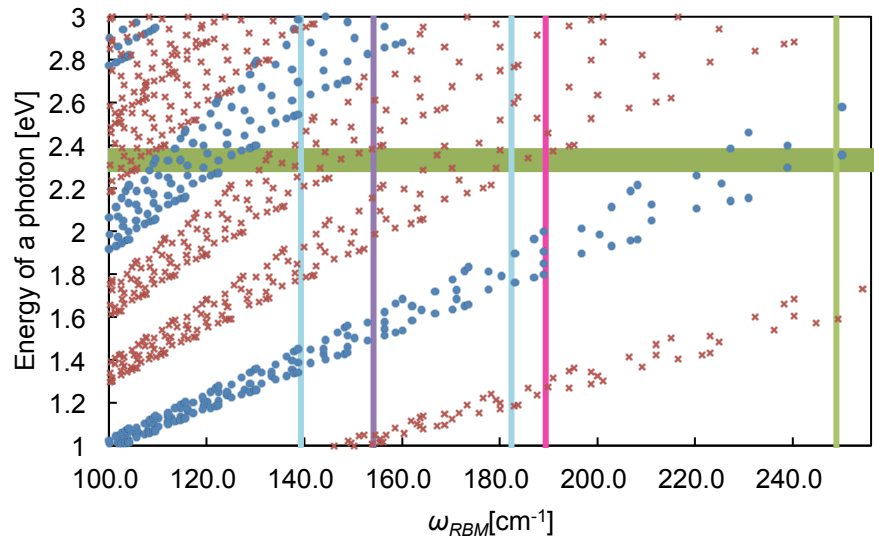


Figure 5.6 Kataura plot with the wavelength of the RBM mode obtained by using the 532 nm-wavelength laser light.

波長 633nm のレーザー光を用いた場合、5 本の SWNT から RBM モードのラマン信号を得ることができた (Figure 5.7). 片浦プロット (Figure 5.8) から波長 532nm のレーザー光を用いた際と同様にカイラリティを判定するとラマンシフトの低いピークからそれぞれ (23,3), (13,12) となりいずれも半導体的なナノチューブである.

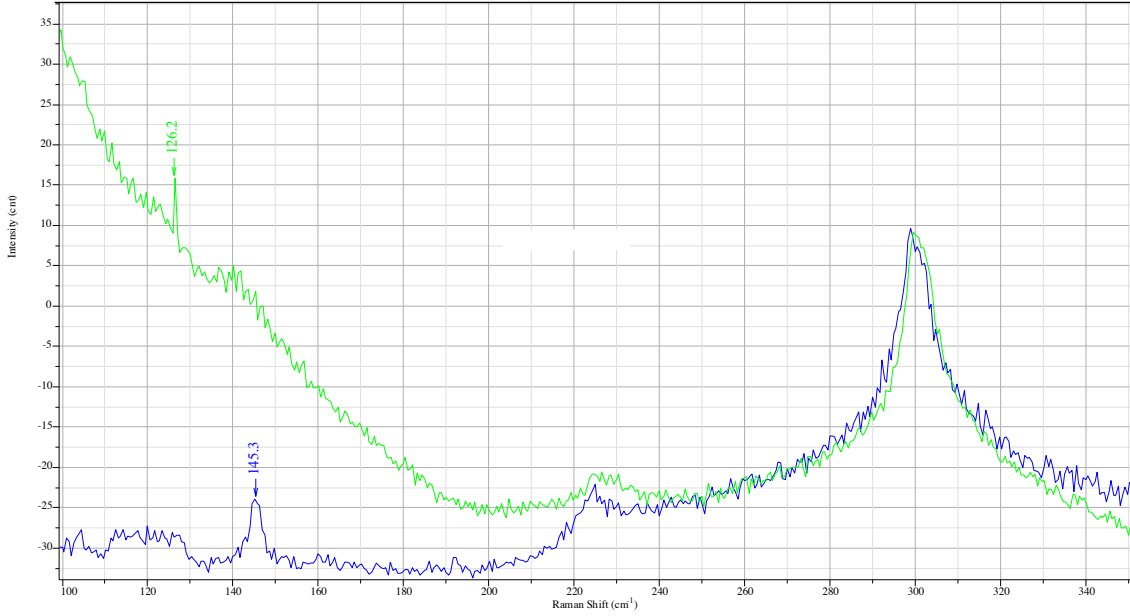


Figure 5.7 Raman signals of RBM mode obtained by using the 633nm-wavelength laser.

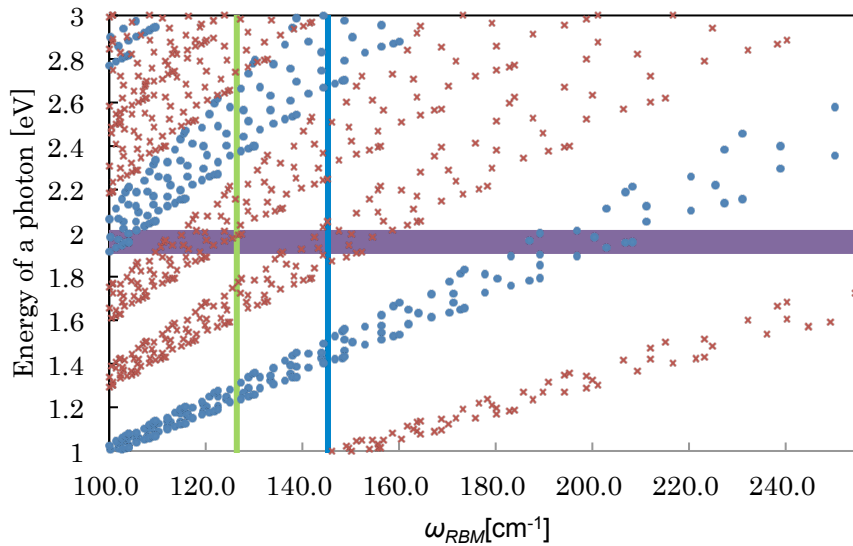


Figure 5.8 Kataura plot with the wavelength of the RBM mode obtained by using the 633 nm-wavelength laser light.

波長 785nm のレーザー光を用いた場合、2 本の SWNT から RBM モードのラマン信号を得ることができた (Figure 5.9). 片浦プロット (Figure 5.10) からカイラリティを判定するといずれも(16,7)となり金属的ナノチューブである.

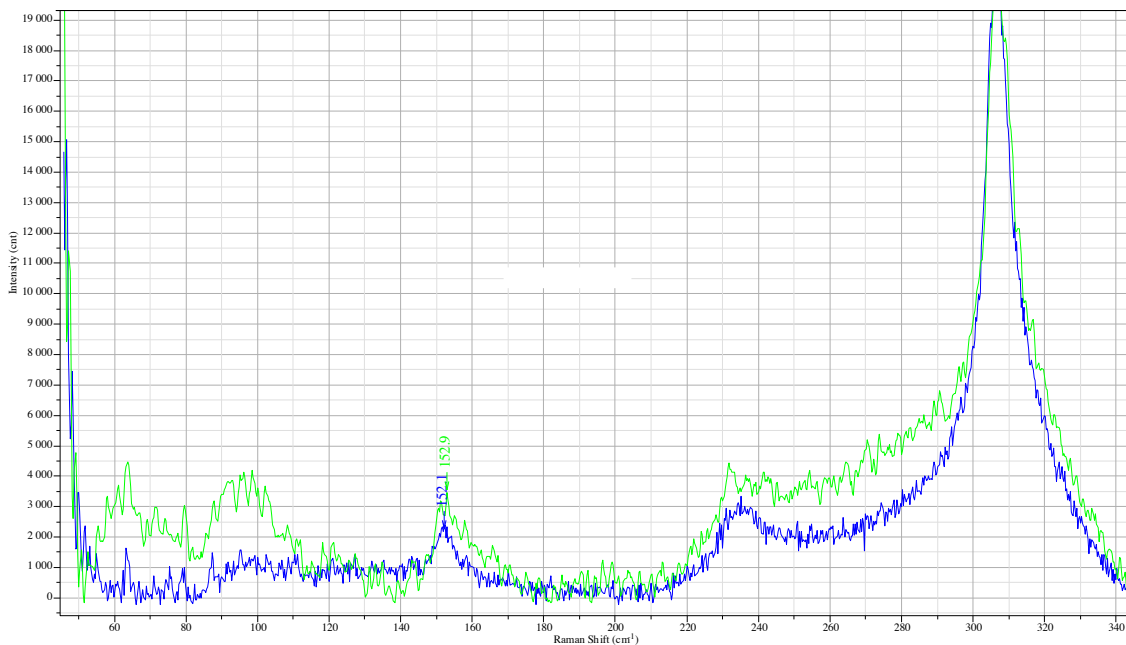


Figure 5.9 Raman signals of RBM mode obtained by using the 785-wavelength laser.

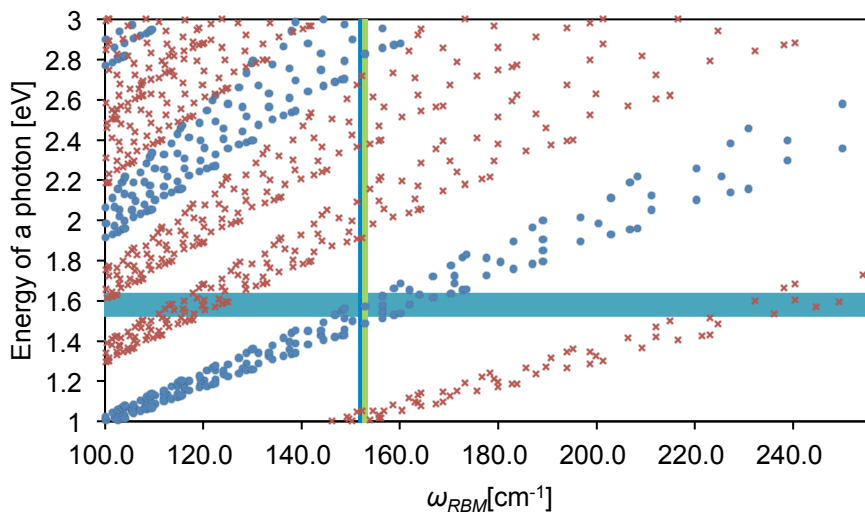


Figure 5.10 Kataura plot with the wavelength of the RBM mode obtained by using the 785 nm-wavelength laser light.

5.6 高解像度 SEM による SWNT の評価

通電加熱によって熱伝導率を計測するには SWNT が基板から浮いた状態で電極間に懸架されていることが重要である。電気特性測定の前に SEM（日立 SU8000）を用いて基板を傾かせて SWNT を観察することで SWNT が基板に接していないかを確認する。画像の傾斜前後における SWNT の形状の違いや基板の汚れなどの位置関係から接地しているか判断ができる。Figure 5.11 に基板に接している場合の SEM 画像を示す。基板を傾斜させていない(a)では接しているかが判然としないが(b)のように基板を傾斜させることで接していることがわかる。

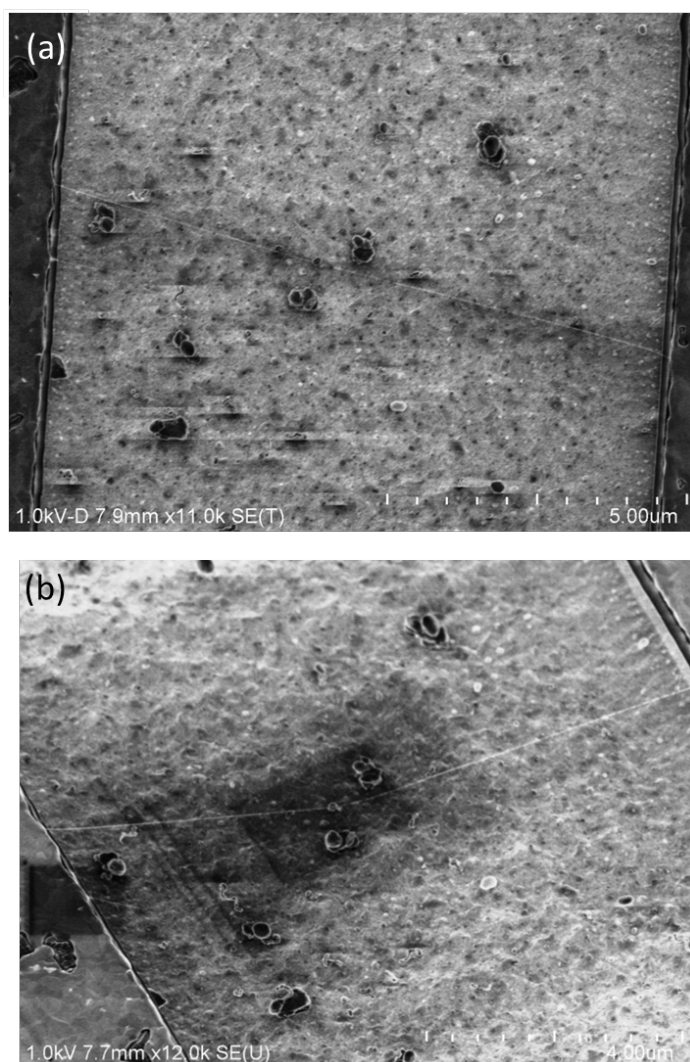


Figure 5.11 SEM images of SWNT suspended between electrode with (a) no tilt and (b) tilting sample (30°). The SWNT contacts with the substrate.

Figure 5.12 に基板に接していない場合の SEM 画像を示す. 接している場合と同様に基板を傾斜させていない(a)では接しているかが判然としない. (b)のように基板を傾斜させることで接していないことがわかる.

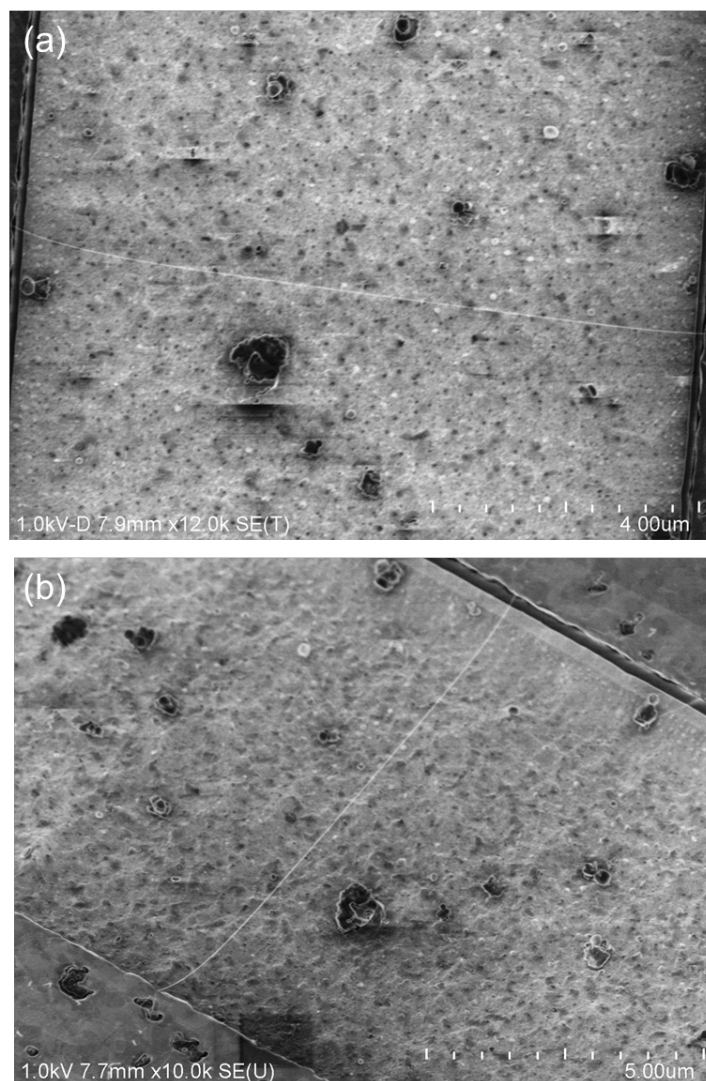


Figure 5.12 SEM images of SWNT suspended between electrode with (a) no tilt and (b) tilting sample (30°). The SWNT does not contact with the substrate.

5.7 SWNT の切断

ラマン分光と SEM による観察の後、基板に接地しているものと半導体的な信号が得られた SWNT を切断した。切断の様子を Figure 5.13 に示す。切断は SEM 内でナノマニピュレーター(kleindiek MM3A-EM)で操作するタングステンプローブを用いて行った。

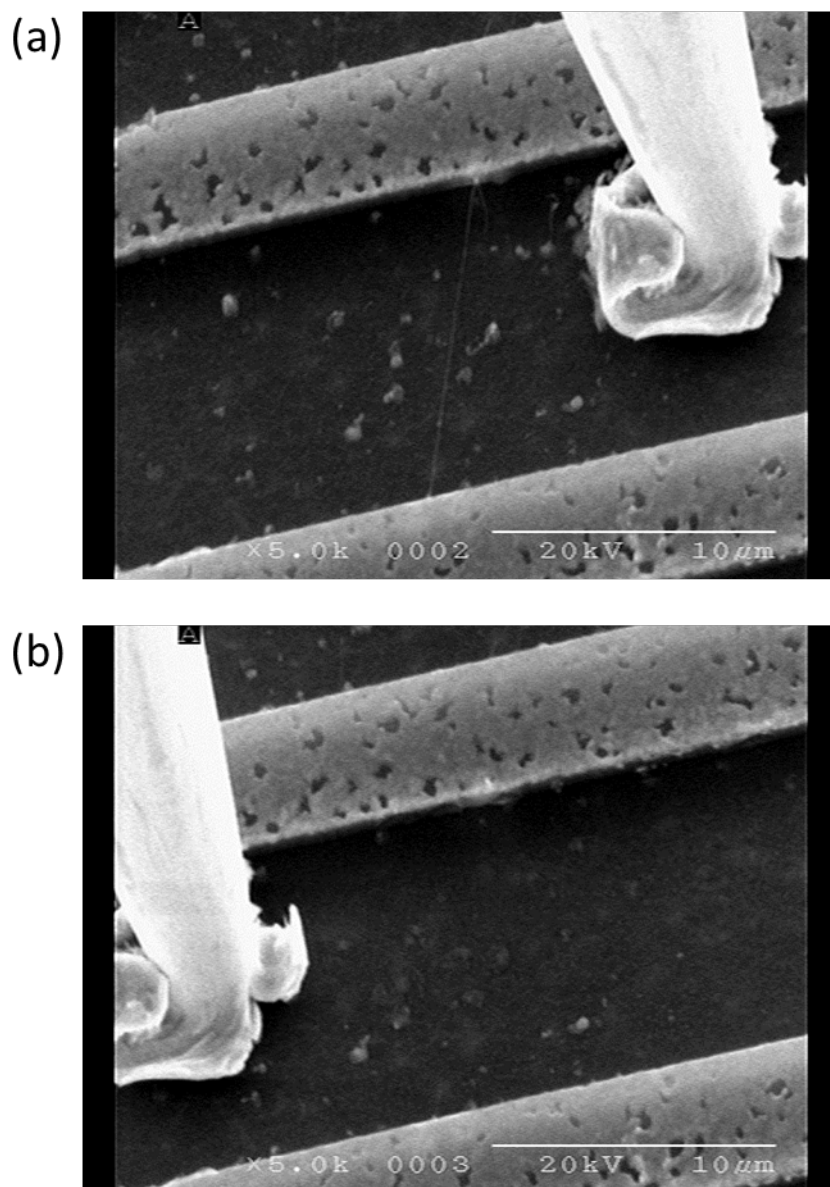


Figure 5.13 SEM images of a SWNT (a) before cutting and (b) after cutting.

切断の結果, 電圧端子間に残っている SWNT は計 3 本となった. この 3 本の内訳は 785 nm で得られた 152.1 cm^{-1} のピークのもので金属的ナノチューブ(16, 7)と判定された 1 本とラマンの信号が得られていない 2 本である. この金属的ナノチューブから得られた G バンドのピークが Figure 5.14 である. 1590 cm^{-1} 付近の G バンドのピークが見られる一方, D バンドが見られるはずの 1350 cm^{-1} 付近にはピークが存在しないことからこのナノチューブには欠陥が少ないということが言える. また, 金属的 SWNT の特徴である Breit-Wigner-Fano (BWF) 型の G バンドピークが見られないが, これは孤立 SWNT から得られたラマン分光の結果と同様の傾向である[136, 137]. また, 電圧端子間に金属と判定された SWNT 以外も残っているが, 金属 SWNT に対して半導体 SWNT は抵抗が大きいため電流は主に金属 SWNT を流れる. そのため得られる測定結果は金属 SWNT のものである.

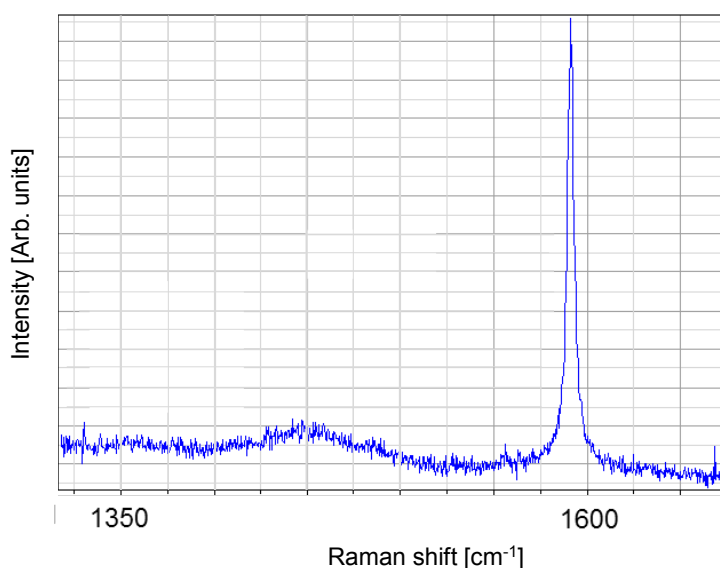


Figure 5.14 Raman signal of G band and D band due to the laser light wavelength of 785nm obtained from (16,7) nanotube.

5.8 実験系

電気特性の計測結果を示す前に、実験の概略図を示す (Figure 5.15). クライオスタット内に四端子計測用のチップを固定し温度制御を行いながら電気的特性を計測する. なお, 計測装置や配線の方法は 2.4.1 節と同様である.

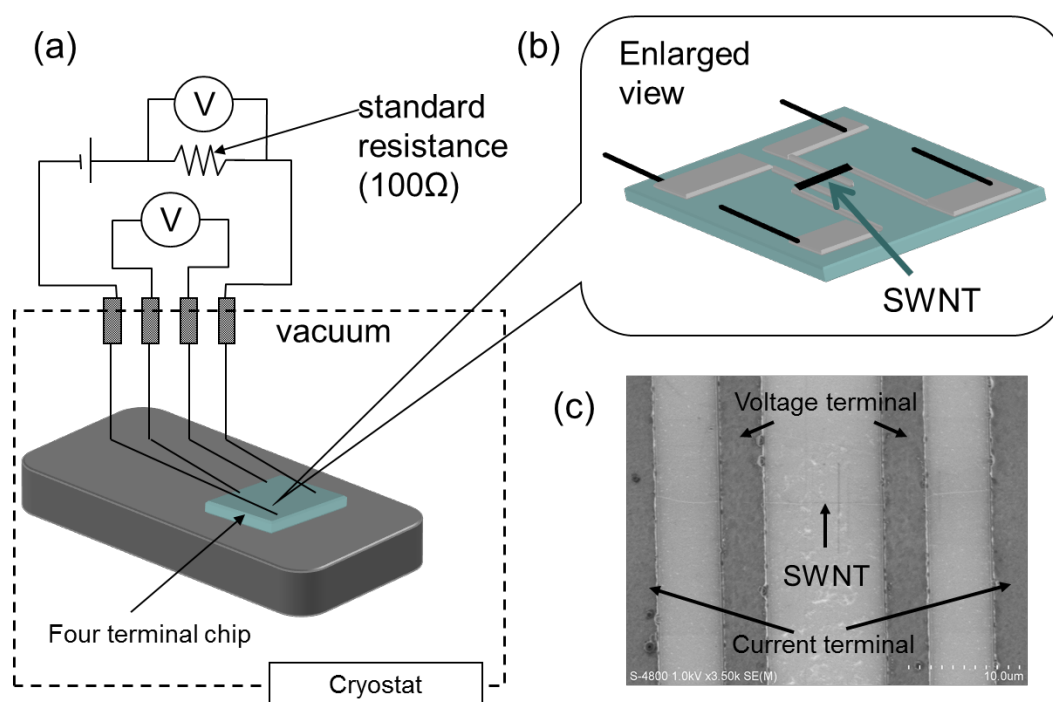


Figure 5.15 (a) Schematic of experimental setup and circuit diagram. (b) Enlarged view of the substrate. (c) SEM image of SWNT suspended between electrodes.

5.9 実験結果

実験によって得られた SWNT の電流電圧曲線を Figure 5.16, 抵抗発熱量曲線を Figure 5.17 に示す. 複数回計測を行った内, 300 K から 360 K まで 10 K 刻みで計測を行った際の結果の一例を示す. Figure 5.17 から発熱量が上がるほど電気抵抗が上がっておりラマン分光による結果と同様に金属的な電気特性が得られた.

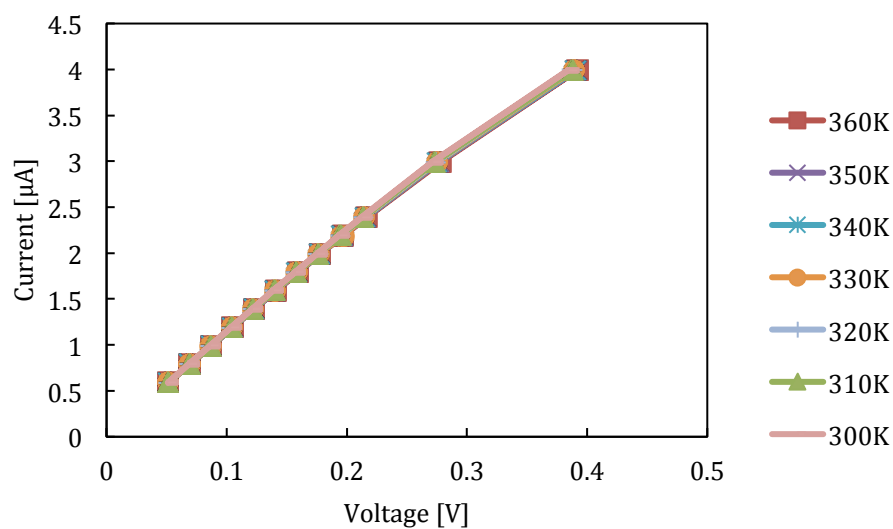


Figure 5.16 The current-voltage curve at each heat sink temperature

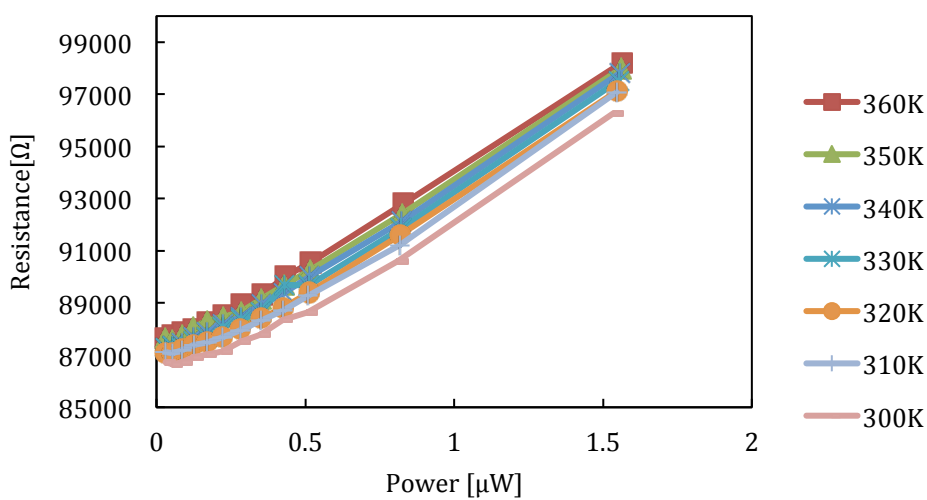


Figure 5.17 The resistance-heatingpower curve at each heat sink temperature.

しかしながら、測定のために大きく値が異なり電気特性に再現性が低いこともわかった。300 Kにおいて、電気特性を合計 6 回計測し、抵抗発熱量曲線を計算したものを Figure 5.18 に示す。1~3 回目に関しては温度を 200 K から 420 K まで 20 K ずつ変化させ、各温度で 40 分待ってから計測を行った際の 300K における測定値を順番にまとめたものである。4~6 回目に関しては、300K から 360K まで 10 K ずつ変化させ、各温度で計測を行った際の 300K における測定値である。全計測で、高い発熱量の部分では発熱量が上がるほど抵抗が増加する金属的な性質が見られる。一方で、計測の度に大きく電気抵抗が異なることがわかる。熱伝導率を算出するためには(5-9)式より SWNT の抵抗温度係数 α を求める必要があるが、電気特性に再現性がないと、温度を変えて計測を行う度に異なる抵抗値が得られるため正確な α を求めることができず、熱伝導率を求めることはできない。

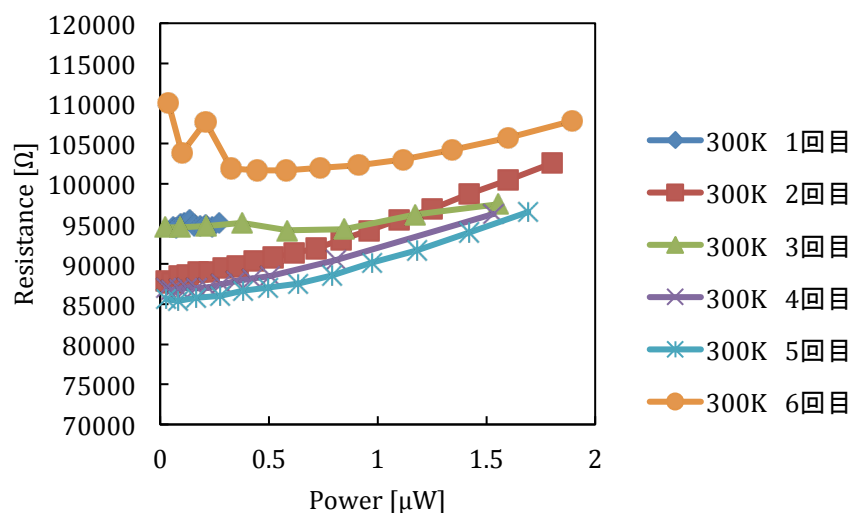


Figure 5.18 Changes that appeared in each measurement to the resistance vs. heating power curve at the heat sink temperature 300K

5.10 考察

このように電気特性が安定しない理由として電圧端子と電流端子の間に SWNT が残っていたために四端子法による計測が正常に行えておらず、接触抵抗が計測結果に含まれていた可能性を検討する。また、SWNT は電極に乗っているだけで固定されていない。そのため、端子と SWNT の接触が安定せず、計測結果に接触電気抵抗が含まれていた場合、接触電気抵抗が変化することで計測された電気特性も不安定になる。

四端子法では Figure 5.19 に示すような回路図となっており、二端子法と異なり電圧測定値に接触抵抗の影響が含まれないはずである。ここで、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 は接触抵抗、 R_a は電流計の内部抵抗、 R_v は電圧計の内部抵抗、 R_s は試料の抵抗である。四端子法において接触抵抗 R_2 , R_3 が無視できるのは電源から供給された電流が接触抵抗 R_2 , R_3 を通らないためである。今回の計測で四端子法が成り立っていたか確認するために電流のパスについて考察する。

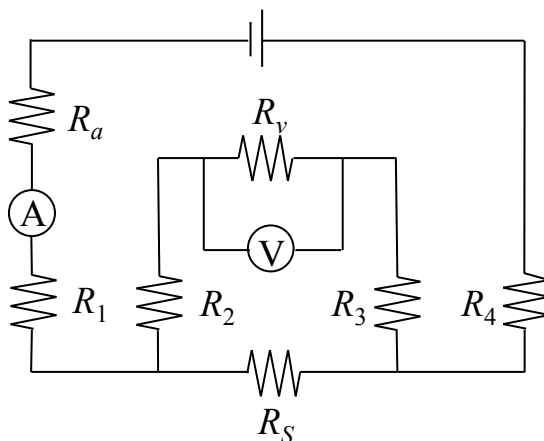


Figure 5.19 Circuit diagram of four-probe method.

今回の実験では SWNT の切断は電圧端子間のみしか行っておらず Figure 5.20 に示すように電圧端子と電流端子の間に SWNT が残っている。この場合，電圧端子と電流端子の間では切断された SWNT と切断されていない SWNT どちらにも電流が通り，電圧端子間の SWNT で合流するような状態となる。

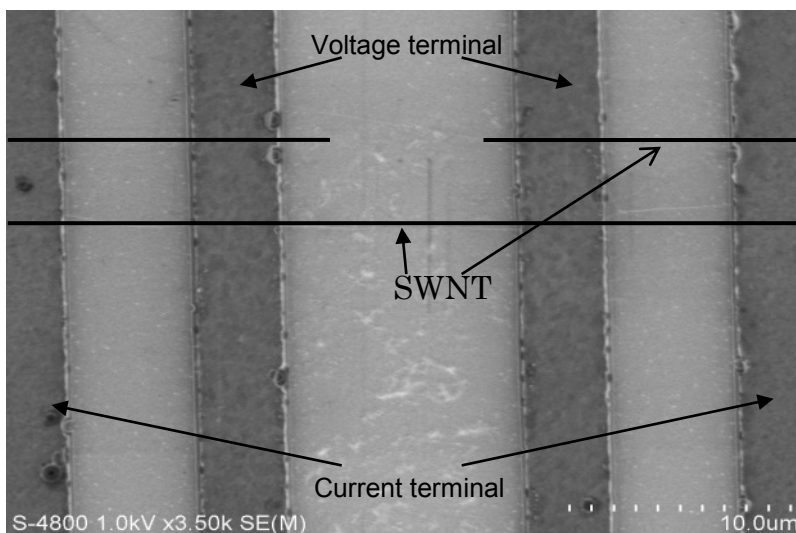


Figure 5.20 Schematic view of SWNTs remain between voltage and current electrodes.

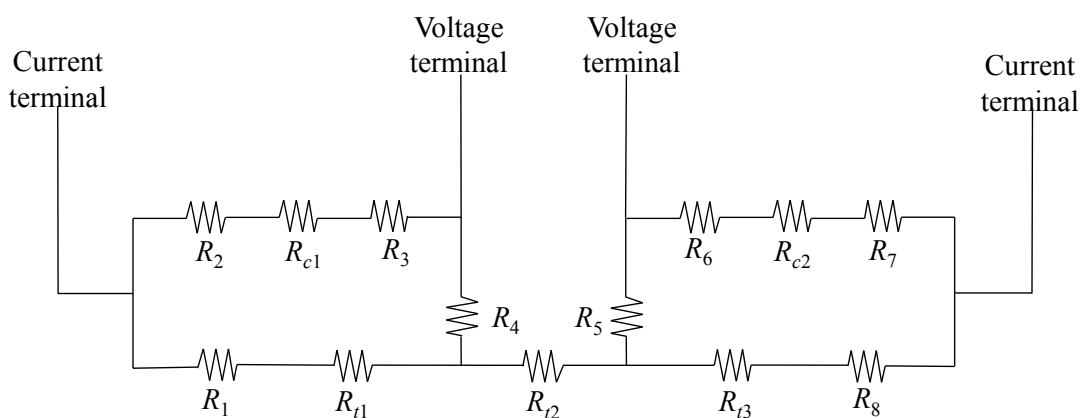


Figure 5.21 Circuit diagram contains current path between voltage and current electrodes.

切断されて電圧端子と電流端子の間に存在する SWNT への電流のパスも考慮した電気回路図を Figure 5.21 に示す。数字付きの R_t が切れていない SWNT の電気抵抗 (R_{t1} と R_{t2} が電圧端子と電流端子の間に懸架している部分， R_2 が電圧端子間に懸架している部分の抵抗)，数字付きの R_c が切断された SWNT の電気抵抗，数字付きの R が接触電気抵抗である。ここで電圧端子は図の位置にあるので測定値はこの電圧端子間の電位差である。図中の R_4 と R_5 に電流が流れる場合，ここで電圧降下が発生するため計測結果にこの電圧降下も含まれる

こととなる。両端の電流端子間に流れる電流値は一定なので切断された SWNT 側を通る電流と切断されていない SWNT 側を通る電流の割合が問題であることがわかる。すなわち、切断された SWNT 側に流れる電流がわずかであれば測定値は接触抵抗を含まない四端子法によるものだと考えることが出来、多く流れていれば測定値に接触電気抵抗が含まれていると言える。今回、SWNT の切断前にもともと電極間に懸架していた SWNT は 42 本であり、これらは切断された後も電圧端子と電流端子の間に残っていることを考えると、そこを並列に電流が流れるため切断された SWNT を通る電流を合計すると大きくなるはずである。そのため今回の測定値には接触電気抵抗が少なからず含まれており、そのため電気特性が安定しなかったと考えられる。

5.11 まとめ

SWNT の熱伝導率の欠陥依存性やカイラリティ依存性は数値計算によって議論されているが、実験的知見は少ない。さらに、SWNT は直径 1 nm 程度でありハンドリングができないため実験的計測が困難である。そこでハンドリングすることなく SWNT を四端子法電極間に懸架し、ラマン分光を組み合わせることでカイラリティや欠陥量を把握した上で熱伝導率を計測する手法を開発した。電極間にトレンチ構造を有する四端子計測用の回路を MEMS 技術によって開発し、その基板上に CVD 法で SWNT を成長させ、不要な SWNT を切断することで SWNT を電極間にハンドリングすることなく懸架させることに成功した。加えて、計測された SWNT の電気特性は金属的なものであり、ラマン分光による結果と一致した。欠陥量やカイラリティを把握した上で SWNT の熱伝導率計測を行うための基本的な手法を構築することができた。

第6章 総括

本研究で得た知見を章ごとに示す。今回得られた CNT の熱輸送特性に関する多くの知見をもとに、CNT の高い熱伝導率を応用時に十分発揮させるための工夫が求められる。特に、第2章で得られた知見により層間方向の低い熱伝導率のために MWNT の内層が熱輸送に寄与せず、全体の熱伝導率を低下させていることがわかった。これを避けるために、層間の隙間が少ない MWNT を用いたり、両端が開いて内層のグラフェンのエッジがむき出しになっている open end の MWNT を用いたりすることで意図的に内層を熱輸送に寄与させることが考えられる。Appendix に両端 open の MWNT の熱輸送特性の計測結果を示す。

- 第2章

熱処理をしていない MWNT と熱処理によって外層の全周に亘る欠陥を導入した MWNT の軸方向の熱伝導率を計測して、異方性を考慮した数値計算と比較することで熱輸送の異方性を定量的に明らかにした。MWNT では外層に大きな欠陥が発生すると非等方性のために大きく熱伝導率が減少すること、この異方性は層間方向の分子間力が弱いためだけでなく合成段階で発生していると思われる層間の隙間に起因することを明らかにした。さらに、層間方向の低い熱伝導率のために内層は熱を伝える働きが小さいため、MWNT 全体の熱輸送が理想値より劣ることがわかった。

- 第3章

FIB を用いることで単一の MWNT のフォノン自由行程を制御する実験を行った。MWNT は FIB で照射され、その前後における熱コンダクタンスを計測した。熱コンダクタンスは照射によって減少したが、その変化を拡散的な熱輸送モデルでは説明することができなかった。照射無しと 1, 3, 7, 15 回目の照射後は同じ長さの MWNT がつながっている構造と見なせる。このときの熱コンダクタンスと準弾道的な熱輸送モデルを用いることで熱伝導率の長さ依存性を求めることができた。さらに計算された等間隔に分割された MWNT の熱伝導率より、ある範囲の自由行程を持つフォノンの寄与の情報を得た。加えて、異なる長さが混在して軸方向に連なっている MWNT における熱輸送現象を明らかにするために3つのモデルを用いて計算を行い、計測値と一致する結果を得ることができた。

- 第4章

長さ方向の半分の領域に空孔欠陥を有する SWNT における熱整流作用について非平衡分子動力学法を用いて調査した。温度制御法に Nosé-Hoover 法を用いることで、熱整流作用がアーティファクトではなく欠陥によって発生していることを明らかにした。さらに、一次元格子を用いたモデル計算を行うことで熱整流作用がフォノンの不整合のために得られる

ことがわかった。さらに、熱整流作用の温度差に対する依存性やバネ定数依存性を明らかにした。

- 第5章

ハンドリングすることなく SWNT を四端子法電極間に懸架し、ラマン分光を組み合わせることでカイラリティや欠陥量を把握した上で熱伝導率を計測する手法を開発した。電極間にトレンチ構造を有する四端子計測用の回路を MEMS 技術によって開発し、その基板の上に CVD 法で SWNT を成長させ、不要な SWNT を切断することで SWNT を電極間にハンドリングすることなく懸架させることに成功した。加えて、計測された SWNT の電気特性は金属的なものであり、ラマン分光による結果と一致した。欠陥量やカイラリティを把握した上で SWNT の熱伝導率計測を行うための基本的手法を構築することができた。

Appendix 両端 open の MWNT の熱輸送特性の評価

MWNT は一般的に直径依存性を示すなど層間方向の熱抵抗の影響が大きい。この影響は本研究の第 2 章で詳細に検討されている通りであり、本研究で計測した MWNT においても直径 90 nm 程度で 400–600 W/m·K 程度と、層間方向の熱抵抗のために理想的には数千 W/m·K あって欲しい MWNT としては値が小さい。そこで両端 open の MWNT を用いることで全層が熱伝導に寄与するように意図して計測を行った。

両端 open の MWNT を計測する上で問題になるのは Pt ホットフィルムとヒートシンク間の距離と MWNT の長さである。Pt ホットフィルムとヒートシンク間の距離と MWNT の長さが同程度でないと全層寄与の熱輸送を評価することはできない。通常の計測であれば、Figure A. 1 に示すようにホットフィルムとヒートシンク間に懸架して計測することで、MWNT の懸架している部分の熱伝導率が得られる。そのため、MWNT の長さはホットフィルムとヒートシンク間の距離よりも長ければ問題にならない。しかし、両端 open の MWNT を計測する場合、MWNT が長く、Figure A. 1 の様に懸架されてしまうとホットフィルムやヒートシンクと接しているのは MWNT の側面であり、外部からの熱が外層から MWNT 内に伝わることになる。そのため計測結果に層間方向の熱抵抗が含まれる。

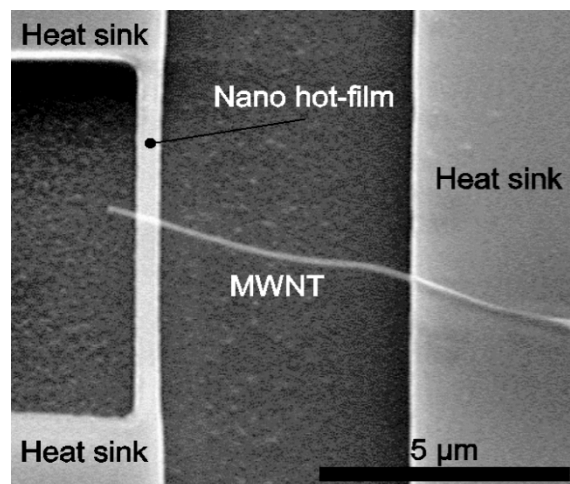


Figure A. 1 MWNT suspended on sensor.

そこで、両端 open の MWNT がどのような長さでも対応できるように Figure A. 2 に示すセンサを開発した。ヒートシンクをホットフィルムに対して角度を付けて制作することで 7 μm から 15 μm 以上の長さの両端 open の MWNT を計測できる。

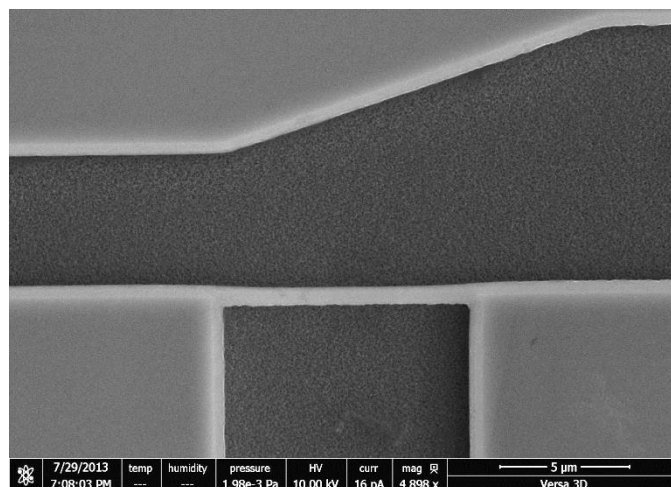


Figure A. 2 A new sensor for measuring both-ends-open MWNTs with various length.

このセンサを第 2 章の計測と同様にクライオスタット (OXFORD INSTRUMENTS Optistat CF-V-KT) 内でキャリブレーションした後 (ただし温度範囲は 80 K から 460 K である), 両端 open の MWNT を懸架した. Figure A. 3 に, 両端 open の MWNT をセンサに懸架した画像を示す. また, 計測した MWNT の両端の TEM 画像を Figure A. 4 に示す. センサと MWNT の接着には Versa 3D 内で付属のガスインジェクタによる Pt EBID を用いた. 条件はパターンサイズ: $\phi 400$ nm, ビーム電流: 0.52 nA, 時間: 1 箇所につき 1 分を 3 回, 前駆体: メーカー非公表である. また, ナノチューブの直径は 73 nm, 長さ 8.2 μm である.

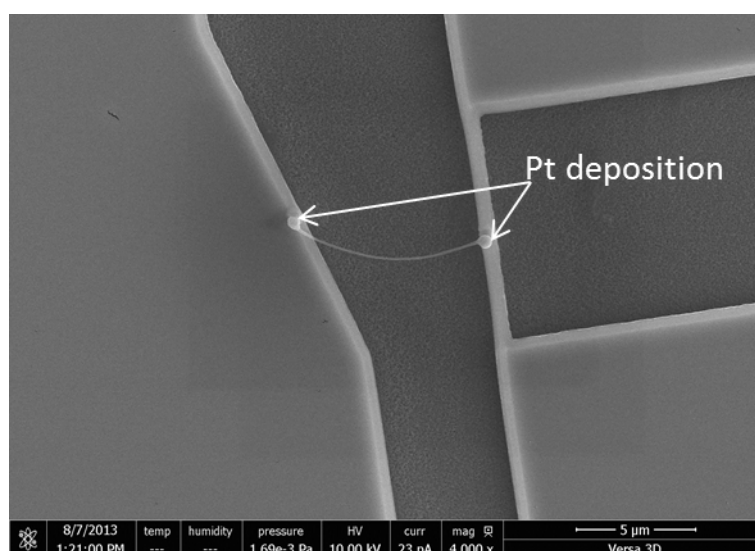


Figure A. 3 A both-ends-open MWNT suspended on a new-type sensor.

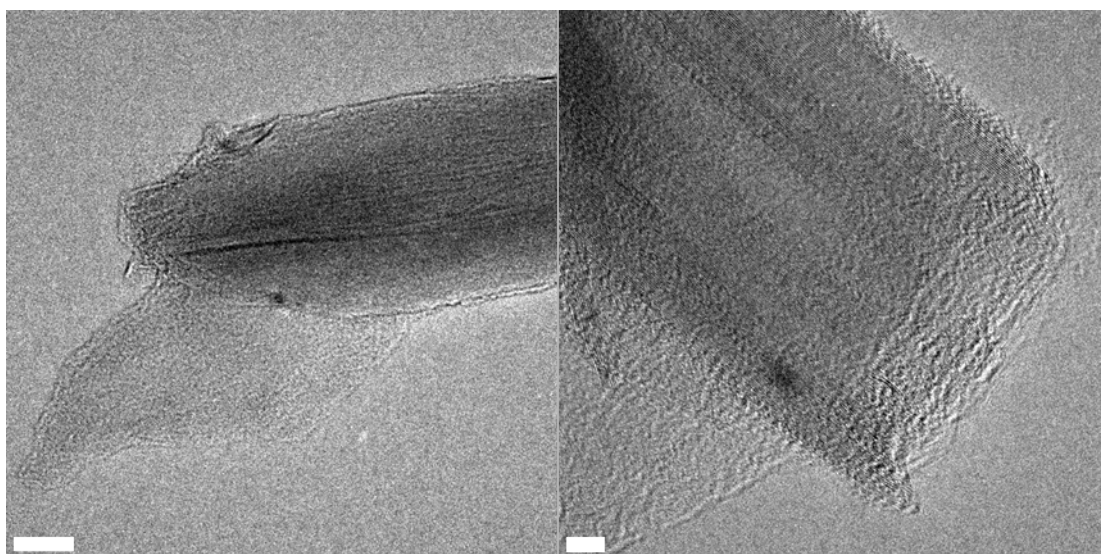


Figure A. 4 TEM images of open ends of a measured MWNT. Scale bars show 5 nm for left figure and 20 nm for right figure.

熱伝導率の計測は第 2 章と同様にクライオスタット (OXFORD INSTRUMENTS Optistat CF-V-KT) 内で行った. Figure A. 5 に熱伝導率の計測結果を示す. 計測の温度範囲は 80 K から 460 K である. 熱伝導率は 300 K で 388 W/m·K, 最大でも 360 K における 400 W/m·K である. また温度依存性に関しては第 2 章よりも高温まで計測しているため高温において熱伝導率が減少することが確認できる.

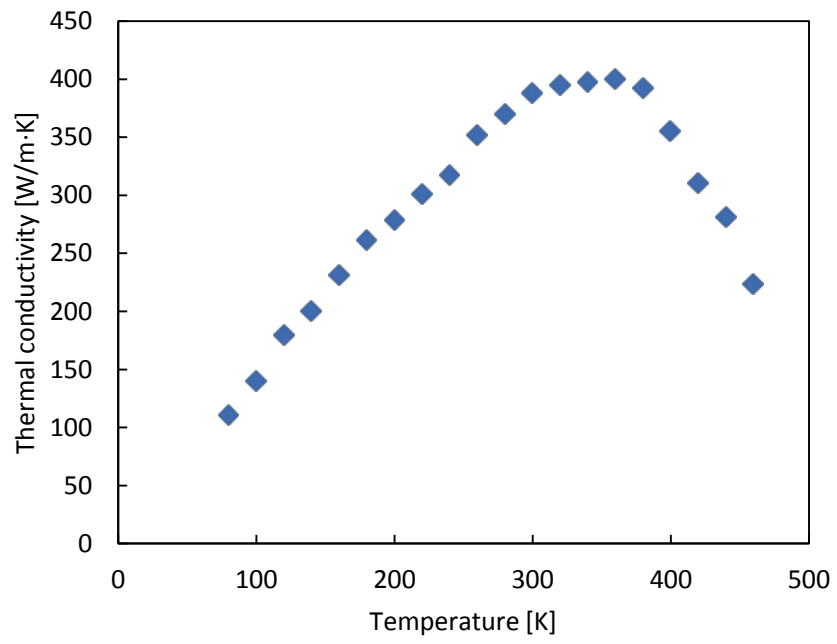


Figure A. 5 Thermal conductivity of a both-ends-open MWNT vs. temperature.

熱伝導率は最大で 400 W/m·K であり、今までの計測と大きな違いは見られなかった。これはヒートシンクと MWNT やホットフィルムと MWNT 間の接触熱抵抗が第 2 章の計測よりも大きいためと、Pt 堆積を行った部分の熱抵抗が大きいため、熱伝導率が低く見積もられているためである。

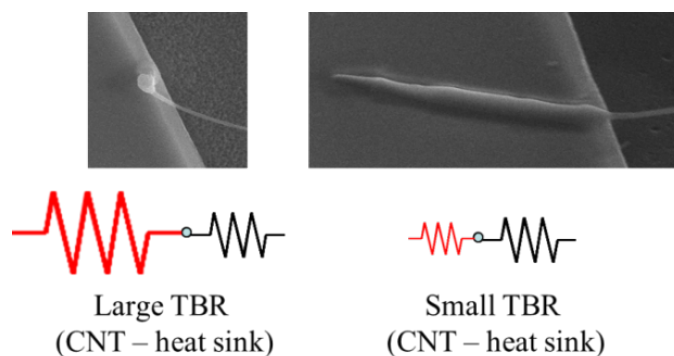


Figure A. 6 (Upper) Comparative diagram of the joint part between the heat sink and MWNT. (Lower) Model view of thermal boundary resistances (TBR).

まずは、接触熱抵抗の影響について考察する。今回の計測で得られた接触熱抵抗などを含めた合計の熱抵抗は 4.93×10^6 K/W である。MWNT の側面と Pt の単位面積あたりの界面熱抵抗 8.5×10^9 (m^2K)/W [138] を用いて計算すると、従来の計測手法でのナノチューブ-ヒートシンク間の接触熱抵抗は 8.5×10^4 K/W (幅 20 nm, 長さ $5 \mu\text{m}$ で接触していると仮定して、デポの寄与は考えていない)、ナノチューブ-ホットフィルム間の接触熱抵抗も 1.7×10^5 K/W (幅 20 nm, 長さ $0.5 \mu\text{m}$ を仮定している) であり、全体の熱抵抗の 10% 以下であることがわかる。ここで、接触の幅 20 nm は Figure A. 7 より計算している。Figure A. 7 は MWNT 側面と Pt ホットフィルムやヒートシンクとの接触面積を求める概念図を示している。Figure A. 7 に示すように MWNT とホットフィルム・ヒートシンク面が距離 a 以上 b 以下の部分で接触していると仮定すると $x = 2\sqrt{2(b-a)R - (b-a)^2}$ と求められる。過去の研究で Pt の (111) 面とグラフェン間の層間距離が第一原理計算により約 0.3 nm と求められ [139], 分子間力が働く距離を 1.5 nm とすると、直径 90 nm のナノチューブでは図中の x は 20 nm となる。

ここで、今回の両端 open の MWNT の計測について考えると、ヒートシンクとの接触面積が小さいため接触抵抗が大きくなっているはずである。幅 20 nm, 長さ $0.2 \mu\text{m}$ を仮定すると接触抵抗は 2.13×10^6 K/W であり合計の熱抵抗である 4.93×10^6 K/W の 40% 程度になる。この接触抵抗が MWNT の両端に存在するため熱伝導率を小さく見積もる要因となっていると考えられる。

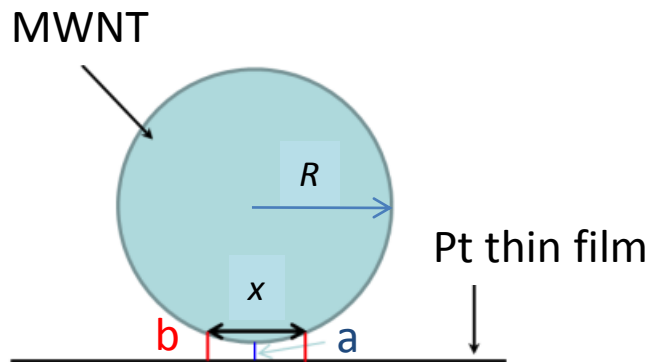


Figure A. 7 Schematic image of a contact area between Pt thin film and MWNT for calculating contact width x .

ここまでは Pt の堆積部分との熱輸送は考えていないが、ナノチューブの端面と触れているのは Pt 堆積部分であり、その接触抵抗と、Pt 堆積自体の熱抵抗が十分小さくないと全層寄与の熱伝導の仮定が成り立たない。Pt 堆積の熱伝導率は計測できていないが、電気抵抗の計測より半導体的な性質が得られていたため、熱伝導率に関しても Pt よりもアモルファスカーボンに近い傾向を示すはずである。Pt 堆積の熱伝導率は、EBID 法で堆積されたアモルファスカーボンの熱伝導率 $0.7 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ [140]程度であるとすると、第 2 章で得られた MWNT の層間方向の熱伝導率 $0.05 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ の 10 倍程度であり、内層の熱輸送への寄与がある程度改善することが見込まれる。しかし、今回は MWNT とヒートシンクの間の大きな接触熱抵抗のために全体の熱抵抗が低く見積もられてしまっており、内層が寄与した効果を計測することができなかった。

参考文献

- [1] S. Iijima, “Helical Microtubules of Graphitic Carbon,” *Nature*, vol. 354, no. 6348, 56 (1991).
- [2] B. Peng, M. Locascio, P. Zapol, S. Li, S. L. Mielke, G. C. Schatz, H. D. Espinosa, “Measurements of Near-Ultimate Strength for Multiwalled Carbon Nanotubes and Irradiation-Induced Crosslinking Improvements,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 3, no. 10, 626 (2008).
- [3] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai, “Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube Above Room Temperature,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 1, 96 (2006).
- [4] B. Q. B. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, “Reliability and Current Carrying Capacity of Carbon Nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 8, 1172 (2001).
- [5] T. Dürkop, S. A. Getty, E. Cobas, M. S. Fuhrer, “Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes,” *Nano Lett.*, vol. 4, no. 1, 35 (2004).
- [6] M. F. L. De Volder, S. H. Tawfick, R. H. Baughman, A. J. Hart, “Carbon Nanotubes: Present and Future Commercial Applications,” *Science*, vol. 339, no. 6119, 535 (2013).
- [7] M. M. M. Shulaker, G. Hills, N. Patil, H. Wei, H.-Y. Chen, H.-S. P. Wong, S. Mitra, “Carbon Nanotube Computer,” *Nature*, vol. 501, no. 7468, 526 (2013).
- [8] F. Kreupl, “Electronics: The Carbon-Nanotube Computer Has Arrived,” *Nature*, vol. 501, no. 7468, 495 (2013).
- [9] 名古屋大学大学院 工学研究科 量子工学専攻 齋藤研究室 ホームページ
<<http://www.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/>> (アクセス日:2013/12/10).
- [10] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, J. E. Fischer, “Carbon Nanotube Composites for Thermal Management,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 15, 2767 (2002).
- [11] H. Huang, C. H. Liu, Y. Wu, S. Fan, “Aligned Carbon Nanotube Composite Films for Thermal Management,” *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 13, 1652 (2005).
- [12] J. Xu, T. S. Fisher, “Enhancement of Thermal Interface Materials with Carbon Nanotube Arrays,” *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 49, no. 9, 1658 (2006).

- [13] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, A. Zettl, "Thermal Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 4, R2514 (1999).
- [14] H. W. P. Koops, J. Kretz, M. Rudolph, M. Weber, G. Dahm, K. L. Lee, "Characterization and Application of Materials Grown by Electron-Beam-Induced Deposition," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 12B, 7099 (1994).
- [15] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, P. McEuen, "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 21, 19 (2001).
- [16] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, T. Shimizu, "Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 6, 8 (2005).
- [17] J. Yang, S. Waltermire, Y. Chen, A. A. Zinn, T. T. Xu, D. Li, "Contact Thermal Resistance Between Individual Multiwall Carbon Nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 2, 023109 (2010).
- [18] C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li, A. Majumdar, "Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 9, 1842 (2005).
- [19] J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate, H. Dai, "Synthesis of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes on Patterned Silicon Wafers," *Nature*, vol. 395, no. 6705, 878 (1998).
- [20] M. T. Pettes, L. Shi, "Thermal and Structural Characterizations of Individual Single-, Double-, and Multi-Walled Carbon Nanotubes," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 24, 3918 (2009).
- [21] W. Yi, L. Lu, Z. Dian-lin, Z. Pan, S. Xie, "Linear Specific Heat of Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 14, R9015 (1999).
- [22] T. Y. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, U. Sennhauser, "Measurement of Thermal Conductivity of Individual Multiwalled Carbon Nanotubes by the 3- ω Method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 1, 013108 (2005).
- [23] T.-Y. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, U. Sennhauser, "Measurement of the Thermal Conductivity of Individual Carbon Nanotubes by the Four-Point Three-Omega Method," *Nano Lett.*, vol. 6, no. 8, 1589 (2006).
- [24] X. Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, K. Matsushige, "Aligning Single-Wall Carbon Nanotubes with an Alternating-Current Electric Field," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 78, no. 23, 3714 (2001).

- [25] Z. Yao, C. Kane, C. Dekker, "High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 13, 2941 (2000).
- [26] M. Oron-Carl, R. Krupke, "Raman Spectroscopic Evidence for Hot-Phonon Generation in Electrically Biased Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 12, 127401 (2008).
- [27] A. W. Bushmaker, V. V. Deshpande, M. W. Bockrath, S. B. Cronin, "Direct Observation of Mode Selective Electron-Phonon Coupling in Suspended Carbon Nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 7, no. 12, 3618 (2007).
- [28] L. Shi, "Comment on 'Length-Dependant Thermal Conductivity of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube' [Appl. Phys. Lett. 91, 123119 (2007)]," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 20, 206103 (2008).
- [29] M. Steiner, M. Freitag, V. Perebeinos, "Phonon Populations and Electrical Power Dissipation in Carbon Nanotube Transistors," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 4, no. 5, 320 (2009).
- [30] T. Brintlinger, Y. Qi, K. H. Baloch, D. Goldhaber-Gordon, J. Cumings, "Electron Thermal Microscopy," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 2, 582 (2008).
- [31] V. Perebeinos, S. V. Rotkin, A. G. Petrov, P. Avouris, "The Effects of Substrate Phonon Mode Scattering on Transport in Carbon Nanotubes," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 1, 312 (2009).
- [32] S. V. Rotkin, V. Perebeinos, A. G. Petrov, P. Avouris, "An Essential Mechanism of Heat Dissipation in Carbon Nanotube Electronics," *Nano Lett.*, vol. 9, no. 5, 1850 (2009).
- [33] K. H. K. Baloch, N. Voskanian, M. Bronsgeest, J. Cumings, "Remote Joule Heating by a Carbon Nanotube," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 5, 316 (2012).
- [34] A. Salehi-Khojin, W. Zhu, R. I. Masel, "Nanoelectronics: Nanotubes Throw Their Heat Around," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 7, no. 5, 280 (2012).
- [35] I.-K. Hsu, R. Kumar, A. Bushmaker, S. B. Cronin, M. T. Pettes, L. Shi, T. Brintlinger, M. S. Fuhrer, J. Cumings, "Optical Measurement of Thermal Transport in Suspended Carbon Nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 6, 063119 (2008).
- [36] V. Deshpande, S. Hsieh, A. Bushmaker, M. Bockrath, S. Cronin, "Spatially Resolved Temperature Measurements of Electrically Heated Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, no. 10, 105501 (2009).
- [37] Q. Li, C. Liu, X. Wang, S. Fan, "Measuring the Thermal Conductivity of Individual Carbon Nanotubes by the Raman Shift Method," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 14, 145702 (2009).

- [38] J. Yang, Y. Yang, S. W. Waltermire, T. Gutu, A. A. Zinn, T. T. Xu, Y. Chen, D. Li, "Measurement of the Intrinsic Thermal Conductivity of a Multiwalled Carbon Nanotube and Its Contact Thermal Resistance with the Substrate," *Small*, vol. 7, no. 16, 2334 (2011).
- [39] L. Lindsay, D. A. Broido, N. Mingo, "Diameter Dependence of Carbon Nanotube Thermal Conductivity and Extension to the Graphene Limit," *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 16, 161402 (2010).
- [40] J. Che, T. Çagin, W. A. Goddard, "Thermal Conductivity of Carbon Nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 11, no. 2, 65 (2000).
- [41] C. Kittel(原著), 宇野良清, 津屋昇, 新関駒二郎, 森田章, 山下次郎(共訳), *固体物理学入門 第8版(上)*, 丸善 (2005).
- [42] G. Chen, *Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons (Mit-Pappalardo Series in Mechanical Engineering)*, Oxford University Press (2005).
- [43] C. Dames, G. Chen, "Theoretical Phonon Thermal Conductivity of Si/Ge Superlattice Nanowires," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 2, 682 (2004).
- [44] T. Shiga, J. Shiomi, J. Ma, O. Delaire, T. Radzynski, A. Lusakowski, K. Esfarjani, G. Chen, "Microscopic Mechanism of Low Thermal Conductivity in Lead Telluride," *Phys. Rev. B*, vol. 85, no. 15, 155203 (2012).
- [45] D. G. Cahill, K. Goodson, A. Majumdar, "Thermometry and Thermal Transport in Micro/Nanoscale Solid-State Devices and Structures," *J. Heat Transfer*, vol. 124, no. 2, 223 (2002).
- [46] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, A. Majumdar, "Thermal Conductivity of Individual Silicon Nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 14, 2934 (2003).
- [47] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang, "Enhanced Thermoelectric Performance of Rough Silicon Nanowires," *Nature*, vol. 451, no. 7175, 163 (2008).
- [48] Z. L. Wang, D. W. Tang, X. B. Li, X. H. Zheng, W. Gang, B. Li, "Length-Dependent Thermal Conductivity of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 123119, no. 2007, 1 (2012).
- [49] J. Wang, J.-S. Wang, "Carbon Nanotube Thermal Transport: Ballistic to Diffusive," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 11, 111909 (2006).

- [50] T. Yamamoto, S. Konabe, J. Shiomi, S. Maruyama, "Crossover from Ballistic to Diffusive Thermal Transport in Carbon Nanotubes," *Appl. Phys. Express*, vol. 2, no. 9, 095003 (2009).
- [51] N. Mingo, D. a. Broido, "Length Dependence of Carbon Nanotube Thermal Conductivity and the 'Problem of Long Waves'," *Nano Lett.*, vol. 5, no. 7, 1221 (2005).
- [52] H.-Y. Chiu, V. Deshpande, H. Postma, C. Lau, C. Mikó, L. Forró, M. Bockrath, "Ballistic Phonon Thermal Transport in Multiwalled Carbon Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 22, 1 (2005).
- [53] C. W. Chang, D. Okawa, H. Garcia, A. Majumdar, A. Zettl, "Breakdown of Fourier's Law in Nanotube Thermal Conductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 7, 075903 (2008).
- [54] C. Y. Ho, R. W. Powell, P. E. Liley, "Thermal Conductivity of the Elements," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 1, no. 2, 279 (1972).
- [55] D. M. Gruen, S. Liu, A. R. Krauss, X. Pan, "Buckyball Microwave Plasmas: Fragmentation and Diamond-Film Growth," *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 3, 1758 (1994).
- [56] M. Reichling, T. Klotzbücher, J. Hartmann, "Local Variation of Room-Temperature Thermal Conductivity in High-Quality Polycrystalline Diamond," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, no. 6, 756 (1998).
- [57] J. Hartmann, P. Voigt, M. Reichling, "Measuring Local Thermal Conductivity in Polycrystalline Diamond with a High Resolution Photothermal Microscope," *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 7, 2966 (1997).
- [58] J. Philip, P. Hess, T. Feygelson, J. E. Butler, S. Chattopadhyay, K. H. Chen, L. C. Chen, "Elastic, Mechanical, and Thermal Properties of Nanocrystalline Diamond Films," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 4, 2164 (2003).
- [59] M. A. Angadi, T. Watanabe, A. Bodapati, X. Xiao, O. Auciello, J. A. Carlisle, J. A. Eastman, P. Keblinski, P. K. Schelling, S. R. Phillpot, "Thermal Transport and Grain Boundary Conductance in Ultrananocrystalline Diamond Thin Films," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 11, 114301 (2006).
- [60] M. Shamsa, S. Ghosh, I. Calizo, V. Ralchenko, A. Popovich, A. A. Balandin, "Thermal Conductivity of Nitrogenated Ultrananocrystalline Diamond Films on Silicon," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 8, 083538 (2008).

- [61] J. Heremans, I. Rahim, M. Dresselhaus, "Thermal Conductivity and Raman Spectra of Carbon Fibers," *Phys. Rev. B*, vol. 32, no. 10, 6742 (1985).
- [62] X. Zhang, S. Fujiwara, M. Fujii, "Measurements of Thermal Conductivity and Electrical Conductivity of a Single Carbon Fiber," *Int. J. Thermophys.*, vol. 21, no. 4, 965 (2000).
- [63] M. Shamsa, W. L. Liu, A. A. Balandin, C. Casiraghi, W. I. Milne, A. C. Ferrari, "Thermal Conductivity of Diamond-Like Carbon Films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 16, 161921 (2006).
- [64] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A. A. Balandin, R. S. Ruoff, "Thermal Conductivity of Isotopically Modified Graphene.," *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 3, 203 (2012).
- [65] C. W. Chang, A. M. Fennimore, A. Afanasiev, D. Okawa, T. Ikuno, H. Garcia, D. Li, A. Majumdar, A. Zettl, "Isotope Effect on the Thermal Conductivity of Boron Nitride Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 8, 085901 (2006).
- [66] N. Kondo, T. Yamamoto, K. Watanabe, "Molecular-Dynamics Simulations of Thermal Transport in Carbon Nanotubes with Structural Defects," *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 4, 239 (2006).
- [67] C. Sevik, H. Sevinçli, G. Cuniberti, T. Çağın, "Phonon Engineering in Carbon Nanotubes by Controlling Defect Concentration.," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, 4971 (2011).
- [68] A. Hashimoto, K. Suenaga, A. Gloter, K. Urita, "Direct Evidence for Atomic Defects in Graphene Layers," *Nature*, vol. 430, no. 7002, 870 (2004).
- [69] S. Suzuki, J. Hashimoto, T. Ogino, Y. Kobayashi, "Electric Property Control of Carbon Nanotubes by Defects," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 4, 3292 (2008).
- [70] B. Q. Wei, J. D'Arcy-Gall, P. M. Ajayan, G. Ramanath, "Tailoring Structure and Electrical Properties of Carbon Nanotubes Using Kilo-Electron-Volt Ions," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 17, 3581 (2003).
- [71] C. Gómez-Navarro, P. J. De Pablo, J. Gómez-Herrero, B. Biel, F. J. Garcia-Vidal, A. Rubio, F. Flores, "Tuning the Conductance of Single-Walled Carbon Nanotubes by Ion Irradiation in the Anderson Localization Regime," *Nat. Mater.*, vol. 4, no. 7, 534 (2005).
- [72] A. Aitkaliyeva, L. Shao, "The Change of Microstructure and Thermal Properties in Ion Irradiated Carbon Nanotube Mats as a Function of Ion Penetration Depth," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 6, 063109 (2013).

- [73] 齊藤理一郎, 篠原久典, *カーボンナノチューブの基礎と応用*, 培風館 (2004).
- [74] 斎藤弥八, 坂東俊治, *カーボンナノチューブの基礎*, コロナ社 (1998).
- [75] G. Zhang, B. Li, "Thermal Conductivity of Nanotubes Revisited: Effects of Chirality, Isotope Impurity, Tube Length, and Temperature," *J. Phys. Chem. B*, vol. 123, no. 2, 4 (2005).
- [76] L. Chen, S. Kumar, "Thermal Transport in Double-Wall Carbon Nanotubes Using Heat Pulse," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 7, 074305 (2011).
- [77] M. Terraneo, M. Peyrard, G. Casati, "Controlling the Energy Flow in Nonlinear Lattices: A Model for a Thermal Rectifier," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, no. 9, 2 (2002).
- [78] B. Li, L. Wang, G. Casati, "Thermal Diode: Rectification of Heat Flux," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, no. 18, 1 (2004).
- [79] B. Li, J. Lan, L. Wang, "Interface Thermal Resistance Between Dissimilar Anharmonic Lattices," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 10, 104302 (2005).
- [80] W. Kim, R. Wang, A. Majumdar, "Nanostructuring Expands Thermal Limits," *Nano Today*, vol. 2, no. 1, 40 (2007).
- [81] B. Li, L. Wang, G. Casati, "Negative Differential Thermal Resistance and Thermal Transistor," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 14, 143501 (2006).
- [82] L. Wang, B. Li, "Thermal Logic Gates: Computation with Phonons," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 17, 177208 (2007).
- [83] L. Wang, B. Li, "Thermal Memory: A Storage of Phononic Information," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 26, 1 (2008).
- [84] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar, A. Zettl, "Solid-State Thermal Rectifier," *Science*, vol. 314, no. 5802, 1121 (2006).
- [85] N. Yang, N. Li, L. Wang, B. Li, "Thermal Rectification and Negative Differential Thermal Resistance in Lattices with Mass Gradient," *Phys. Rev. B*, vol. 76, no. 2, 020301 (2007).
- [86] K. Takahashi, M. Inoue, Y. Ito, "Defective Carbon Nanotube for Use as a Thermal Rectifier," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 49, no. 2, 02BD12 (2010).

- [87] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V Dubonos, I. V Grigorieva, A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films.," *Science*, vol. 306, no. 5696, 666 (2004).
- [88] F. Schwierz, "Graphene Transistors.," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 7, 487 (2010).
- [89] A. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Bekyarova, R. C. Haddon, "Graphite Nanoplatelet-Epoxy Composite Thermal Interface Materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 21, 7565 (2007).
- [90] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, 902 (2008).
- [91] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, C. N. Lau, "Extremely High Thermal Conductivity of Graphene: Prospects for Thermal Management Applications in Nanoelectronic Circuits," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 15, 151911 (2008).
- [92] W. Cai, A. L. Moore, Y. Zhu, X. Li, S. Chen, L. Shi, R. S. Ruoff, "Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 5, 1645 (2010).
- [93] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, R. S. Ruoff, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils.," *Science*, vol. 324, no. 5932, 1312 (2009).
- [94] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V Grigorieva, S. V Dubonos, A. A. Firsov, "Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene.," *Nature*, vol. 438, no. 7065, 197 (2005).
- [95] J. H. Seol, I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. S. Ruoff, L. Shi, "Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene.," *Science*, vol. 328, no. 5975, 213 (2010).
- [96] S. Ghosh, W. Bao, D. L. Nika, S. Subrina, E. P. Pokatilov, C. N. Lau, A. A. Balandin, "Dimensional Crossover of Thermal Transport in Few-Layer Graphene," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 7, 555 (2010).
- [97] Y. Ni, Y. Chalopin, S. Volz, "Significant Thickness Dependence of the Thermal Resistance Between Few-Layer Graphenes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 6, 061906 (2013).

- [98] Z. Wei, Z. Ni, K. Bi, M. Chen, Y. Chen, “Interfacial Thermal Resistance in Multilayer Graphene Structures,” *Phys. Lett. A*, vol. 375, no. 8, 1195 (2011).
- [99] G. Slack, “Anisotropic Thermal Conductivity of Pyrolytic Graphite,” *Phys. Rev.*, vol. 127, no. 3, 694 (1962).
- [100] M. Harb, C. von Korff Schmising, H. Enquist, A. Jurgilaitis, I. Maximov, P. V. Shvets, A. N. Obratsov, D. Khakhulin, M. Wulff, J. Larsson, “The c-Axis Thermal Conductivity of Graphite Film of Nanometer Thickness Measured by Time Resolved X-Ray Diffraction,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 23, 233108 (2012).
- [101] F. Menges, H. Riel, A. Stemmer, C. Dimitrakopoulos, B. Gotsmann, “Thermal Transport into Graphene through Nanoscopic Contacts,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 111, no. 20, 205901 (2013).
- [102] H. Hayashi, T. Ikuta, T. Nishiyama, K. Takahashi, “Enhanced Anisotropic Heat Conduction in Multi-Walled Carbon Nanotubes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 1, 014301 (2013).
- [103] X. Zhang, H. Xie, M. Fujii, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, T. Shimizu, “Thermal and Electrical Conductivity of a Suspended Platinum Nanofilm,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 17, 171912 (2005).
- [104] S. Osswald, M. Havel, Y. Gogotsi, “Monitoring Oxidation of Multiwalled Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy,” *J. Raman Spectrosc.*, vol. 38, no. 6, 728 (2007).
- [105] C. W. Chang, D. Okawa, H. Garcia, A. Majumdar, A. Zettl, “Nanotube Phonon Waveguide,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 4, 045901 (2007).
- [106] A. A. Balandin, “Thermal Properties of Graphene and Nanostructured Carbon Materials,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 8, 569 (2011).
- [107] 西川兼康, 藤田恭伸, *伝熱学*, 理工学社 (1982).
- [108] M. Zelený, K. Balík, “On Thermal Conductivity of Pyrolytic Graphite,” *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 32, no. 10, 1179 (1982).
- [109] A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, “Ion and Electron Irradiation-Induced Effects in Nanostructured Materials,” *J. Appl. Phys.*, vol. 107, no. 7, 071301 (2010).
- [110] A. V. Krasheninnikov, K. Nordlund, J. Keinonen, “Carbon Nanotubes as Masks Against Ion Irradiation: An Insight from Atomistic Simulations,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 6, 1101 (2002).

- [111] F. Yang, C. Dames, “Mean Free Path Spectra as a Tool to Understand Thermal Conductivity in Bulk and Nanostructures,” *Phys. Rev. B*, vol. 87, no. 3, 035437 (2013).
- [112] A. J. Minnich, J. A. Johnson, A. J. Schmidt, K. Esfarjani, M. S. Dresselhaus, K. A. Nelson, G. Chen, “Thermal Conductivity Spectroscopy Technique to Measure Phonon Mean Free Paths,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 107, no. 9, 095901 (2011).
- [113] J. A. Thomas, J. E. Turney, R. M. Iutzi, C. H. Amon, A. J. H. McGaughey, “Predicting Phonon Dispersion Relations and Lifetimes from the Spectral Energy Density,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, no. 8, 081411 (2010).
- [114] H. Hayashi, Y. Ito, K. Takahashi, “Thermal Rectification of Asymmetrically-Defective Materials,” *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 1, 27 (2011).
- [115] H. Zhong, J. Lukes, “Interfacial Thermal Resistance Between Carbon Nanotubes: Molecular Dynamics Simulations and Analytical Thermal Modeling,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 12, 125403 (2006).
- [116] T. Yamamoto, S. Watanabe, K. Watanabe, “Universal Features of Quantized Thermal Conductance of Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 7, 075502 (2004).
- [117] 東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻 丸山・塩見研究室 ホームページ <<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/index-j.html>> (アクセス日:2013/12/10).
- [118] 北川浩, 渋谷陽二, 北村隆行, 中谷彰宏, *初心者のための分子動力学法*, 養賢堂出版 (1997).
- [119] J. Shiomi, S. Maruyama, “Molecular Dynamics of Diffusive-Ballistic Heat Conduction in Single-Walled Carbon Nanotubes,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 4, 2005 (2008).
- [120] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, “A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules: Application to Small Water Clusters,” *J. Chem. Phys.*, vol. 76, no. 1, 637 (1982).
- [121] D. Brenner, “Empirical Potential for Hydrocarbons for Use in Simulating the Chemical Vapor Deposition of Diamond Films,” *Phys. Rev. B*, vol. 42, no. 15, 9458 (1990).
- [122] W. J. Minkowycz, E. M. Sparrow, J. Y. Murthy (Editors), *Handbook of Numerical Heat Transfer*, John Wiley & Sons, Inc. (2000).

- [123] J. Shiomi, S. Maruyama, “Non-Fourier Heat Conduction in a Single-Walled Carbon Nanotube: Classical Molecular Dynamics Simulations,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 20, 205420 (2006).
- [124] S. Nose, “Constant Temperature Molecular Dynamics Methods,” *Prog. Theor. Phys. Suppl.*, vol. 103, 1 (1991).
- [125] S. Lepri, R. Livi, A. Politi, L. E. Fermi, I.- Firenze, “On the Anomalous Thermal Conductivity of One-Dimensional Lattices,” vol. 43, 271 (1998).
- [126] S. Lepri, R. Livi, A. Politi, “Energy Transport in Anharmonic Lattices Close to and Far from Equilibrium,” *Phys. D Nonlinear Phenom.*, vol. 119, no. 1, 140 (1998).
- [127] S. Lepri, “Thermal Conduction in Classical Low-Dimensional Lattices,” *Phys. Rep.*, vol. 377, no. 1, 1 (2003).
- [128] E. A. Jackson, J. R. Pasta, J. F. Waters, “Thermal Conductivity of One-Dimensional Lattices,” *J. Comput. Phys.*, vol. 2, no. 3, 207 (1968).
- [129] J. Lan, B. Li, “Vibrational Spectra and Thermal Rectification in Three-Dimensional Anharmonic Lattices,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, no. 21, 214305 (2007).
- [130] T. de los Arcos, F. Vonau, M. G. Garnier, V. Thommen, H.-G. Boyen, P. Oelhafen, M. Düggelin, D. Mathis, R. Guggenheim, “Influence of Iron–silicon Interaction on the Growth of Carbon Nanotubes Produced by Chemical Vapor Deposition,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 13, 2383 (2002).
- [131] T. Murakami, K. Mitikami, S. Ishigaki, K. Matsumoto, K. Nishio, T. Isshiki, H. Harima, K. Kisoda, “Catalytic Mechanism of a Fe–Co Bimetallic System for Efficient Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Si/SiO₂ Substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 9, 094303 (2006).
- [132] F. Maeda, E. Laffosse, Y. Watanabe, S. Suzuki, Y. Homma, M. Suzuki, T. Kitada, T. Ogiwara, A. Tanaka, M. Kimura, V. . Mihai, H. Yoshikawa, S. Fukushima, “Surface and Interface Reactions of Catalysts for Carbon Nanotube Growth on Si Substrates Studied by Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy,” *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures*, vol. 24, no. 1, 19 (2004).
- [133] C. V. Raman, K. S. Krishnan, “A New Type of Secondary Radiation,” *Nature*, vol. 121, no. 3048, 501 (1928).

- [134] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, “Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes,” *Synth. Met.*, vol. 103, no. 1, 2555 (1999).
- [135] A. Jorio, R. Saito, J. Hafner, C. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, “Structural (n, M) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, no. 6, 1118 (2001).
- [136] M. Paillet, P. Poncharal, a. Zahab, J.-L. Sauvajol, J. Meyer, S. Roth, “Vanishing of the Breit-Wigner-Fano Component in Individual Single-Wall Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 94, no. 23, 237401 (2005).
- [137] C. Jiang, K. Kempa, J. Zhao, U. Schlecht, U. Kolb, T. Basché, M. Burghard, A. Mews, “Strong Enhancement of the Breit-Wigner-Fano Raman Line in Carbon Nanotube Bundles Caused by Plasmon Band Formation,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, no. 16, 161404 (2002).
- [138] J. Hirotani, T. Ikuta, T. Nishiyama, K. Takahashi, “Measuring the Thermal Boundary Resistance of van Der Waals Contacts Using an Individual Carbon Nanotube,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 2, 025301 (2013).
- [139] M. Gao, Y. Pan, C. Zhang, H. Hu, R. Yang, H. Lu, J. Cai, S. Du, F. Liu, H.-J. Gao, “Tunable Interfacial Properties of Epitaxial Graphene on Metal Substrates,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 5, 053109 (2010).
- [140] 伊藤洋平, 高橋厚史, N. Hilmi, 張興, “Pt ホットフィルムを用いたナノ堆積物の熱伝導率計測,” *Therm. Sci. Eng.*, vol. 16, no. 3, 105 (2008).

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々にお世話になりました。

指導教員である九州大学大学院工学研究院航空宇宙工学部門 高橋厚史教授には、研究の方針や考察のヒント、また研究に取り組む姿勢、論文執筆、学会発表など数えきれないほどのご指導を頂きました。私は物分りの良い学生ではなかったとは思いますが大変辛抱強く指導していただきました。心より感謝申し上げます。

ご多忙の中、本論文の審査を引き受けてくださった九州大学応用力学研究所新エネルギー力学部門 柿本浩一教授、九州大学先導物質化学研究所融合材料部門 吾郷浩樹准教授にここに記して謝意を表します。柿本教授は中間試問等でお会いする度に激励の言葉をかけていただきます。吾郷准教授には SWNT の熱伝導率計測に関する研究で非常にお世話になりました。誠にありがとうございます。

元本研究室の教授であり、現在は退官された永山邦仁名誉教授には、本研究に対する鋭い指摘や多くの助言を頂きました。厚くお礼申し上げます。西山貴史助教、生田竜也技術専門職員、元本研究室の技術職員の梶原隆司氏には、諸手続きや研究室の環境整備などでお世話になりました。特に生田竜也技術専門職員には実験面において多くのご助力をいただきました。お礼申し上げます。

研究生活を送る上で、研究のみならず様々なアドバイスを頂きました極限物理工学研究室の先輩方、同期、後輩の皆様方に心より感謝いたします。特に、ご卒業された伊藤洋平氏には研究、論文執筆において多くの助言を頂きました。お礼申し上げます。

研究室以外でも、部門事務の永尾はな氏や安井香奈氏を始め、九州大学航空宇宙工学部門の職員の方々、先輩方、同期、後輩と非常に多くの方に大変お世話になりました。また、元部門事務の篠谷奈美氏、松原始子氏、森朝子氏には学会出席などの諸手続きでご助力頂きました。重ねてお礼申し上げます。

九州大学工学研究院機械工学部門 河野正道准教授には他部門にも関わらず実験に関する相談をきいていただき、実験結果の考察に関しても多くのご意見を頂きました。中央分析センター伊都分室の渡辺美登里助教にも分析センターの装置の使用時にいつもお世話になりました。この場を借りてお礼申し上げます。

最後に、これまで学生生活を支援していただいた両親に感謝を述べたいと思います。今後もよろしく願いいたします。

ありがとうございました。