

針對奈米碳管其機械性質與熱傳導性之研究與應用

指導教授：張所鎡 教授

研究人員：李彥叡 博士班研究生

國立台灣大學 機械工程研究所 精微機構實驗室

一、研究背景

在早年理查費曼在美國物理年會上發表演說，預言在微小的物質結構中，仍有許多的空間將發現新的可能性。1998年美國科技顧問 Neal Lane 也明確表示奈米科學技術為科學與技術領域最可能產生的明日之星。隨著各種顯微鏡的發明，人類已經可以觀測微觀尺度下的奈米解析並且自由操控，使得我們融合化學及生物學創造新的事物與人為定義的材料結構建立無止境的機會，這無非是一種非常大的技術性突破。

其中奈米碳管是一種令人矚目的材料，除了有優秀的機械性質外，其軸向更具有電子彈射傳輸效應[1]及超高熱傳導特性[2]。因為奈米碳管具有體積小、性能高、節能及低成本等好處，使得其應用層面非常廣泛，包括與半導體製程相容應用在電子元件[3][4]中、經過相關處理結合生醫技術應用於人體醫學[5]以及其奈米碳管中空特性具吸附氫氣與碳氫化合物作為燃料電池[6]，甚至是人類夢寐以求的製作成太空電纜的夢想也是指日可待。

目前本研究團隊已經研發一種簡易奈米碳管叢加熱器的製程並因依所需要的表面加熱溫度做不同的加熱面積設計。利用化學氣相沉積法控制成長參數能有效在矽基材及石英上成長填鐵奈米碳管作為熱電阻發熱源。此碳管加熱器加熱時具有均勻表面溫度分布以及高表面升、降溫速率，更進一步發現在本實驗架構下其具有高熱輻射能在距離加熱比一般金屬薄膜加熱器加熱升溫高出 18°C 之多。本研究利用碳管叢本身的高放射率 ($\varepsilon = 0.98$) 造成的高熱輻射能加熱器使其具有高加熱效率。

二、研究目的

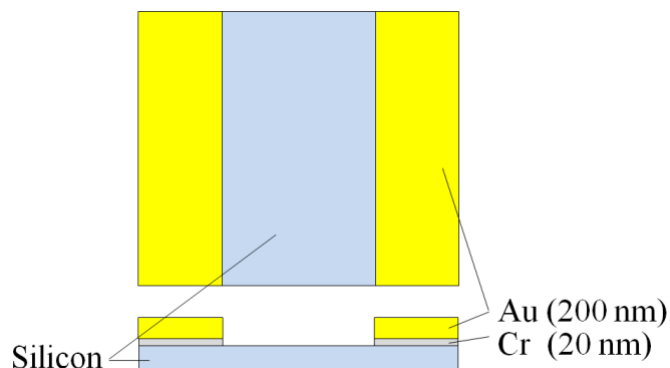
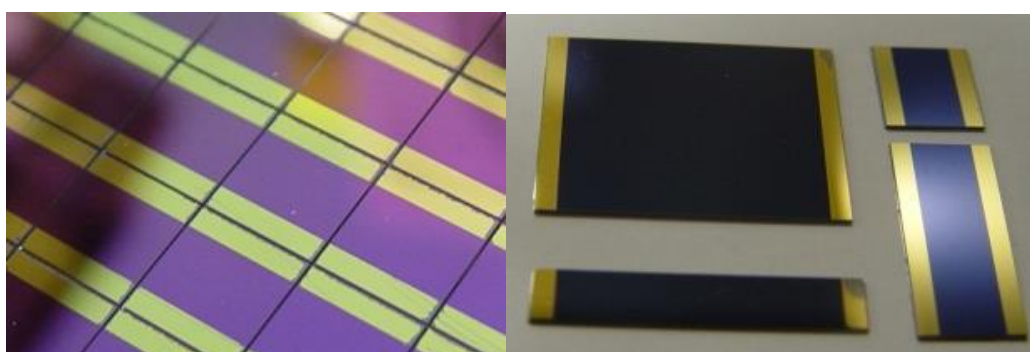
本研究目的主要是基於上述已經完成的碳管叢加熱器更進一步地進行改善與想法的拓展，為了確定實驗的方向性正確，需要先利用材料的模擬方法，主要是判斷奈米碳管叢在不同方向性時其熱傳導性質的變化，而進一步

研究是在遭受應力應變或其他因素的影響下，奈米碳管叢其機械性質、熱傳導以及電學性質是否會有令人感興趣的變化現象。

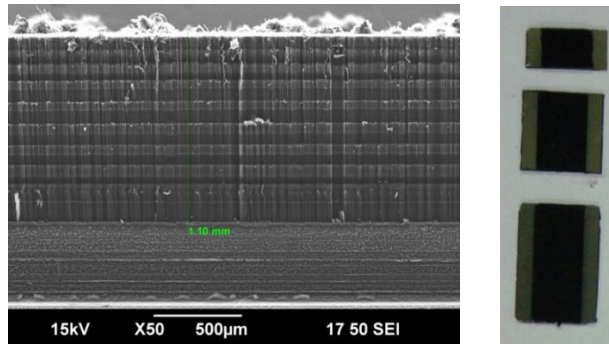
三、實驗研究方法

主要的研究方法會基於上述由本研究團隊已經完成的奈米碳管叢加熱器實驗架構下進行，方法如下所述：

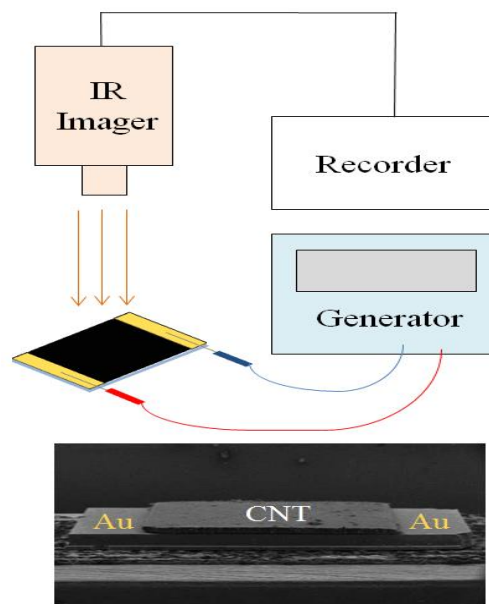
首先利用微機電製程在矽晶片上利用光罩繪製鍍上 20 nm 的鉻及 200 nm 的金作為試片電極，再利用晶圓切割機裁出所需的尺寸得到完整金電極矽基材，不同的電極片實體圖及示意圖如下。



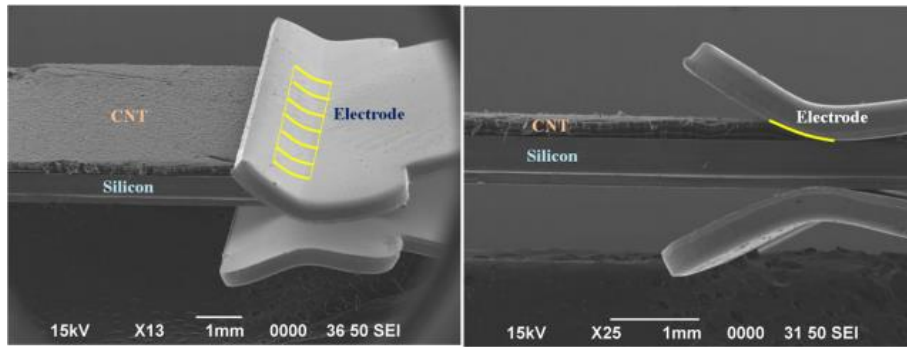
將金電極矽基材浸泡在丙酮及異丙醇經超音波淨洗器清洗，再將試片放入三段爐成長填鐵奈米碳管叢，溫度將第一段設定為 250°C、第二段為 400°C 及第三段 750°C，升溫 40 mins 時僅通入氫氣 600 sccm，持溫 5 mins 時通入乙炔 2 sccm 及氫氣 50 sccm，最後再依所需填鐵奈米碳管叢的層數推入多堆二茂鐵各成長 10 mins 完成，其設定參數及填鐵奈米碳管叢加熱片完成品如下圖：



接著，將成長好的填鐵奈米碳管叢兩側利用銅箔片以夾子夾住做為電極（若已用微機電製程鍍電極則省去此動作），接著將電極接上電源供應器以供電壓。接著使用紅外線熱像儀從加熱片上方測量表面溫度，熱像儀將即時溫度資料傳到電腦方便監控其溫度，可藉著熱像儀電腦軟體紀錄時間溫度變化曲線，最後可製成溫度變化動畫及溫度區域分析等功能，觀察填鐵奈米碳管叢發熱現象，實驗架構如下圖所示。



作為一優秀電阻式加熱器，除了要有一定的穩定度（電阻固定）外，還要有良好的傳熱效率，傳熱效率的好壞等同於被加熱物升溫的快慢與高低。本實驗架構二主要由一加熱源（填鐵奈米碳管叢、鉻金屬薄膜）放出熱經由介質傳遞熱能到達被加熱物，量測被加熱物之溫度上升情形，並比較此兩種材料作為熱源的加熱效率，實驗架構如下。



四、模擬目的及方法

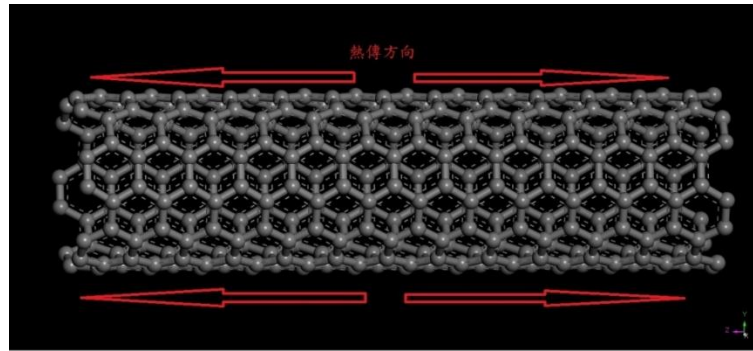
在所有微電子機械或奈米元件的設計及應用中，傳熱和流動都是非常突出而重要的問題，因為此時任何一個物理過程中的物質和能量輸運均發生在一個受限制的微小幾何結構中，這其間必然涉及到流動或能量的轉換，而任何不可逆輸運過程中能量的耗散必然有一部分是以熱的形式表現的；即使對於一個化學反應或向變過程來說，任意分子的重組都必然涉及與周圍環境之間的能量乃至熱量的交換；而且，在某些特殊的微米／奈米元件應用場合，為熱信號正成為其中獨特而有效地用控制元件運行的重要手段；而對微觀物理機制的揭示從來都是了解巨觀現象的重要橋梁。人們已發現，當物體尺度和瞬態作用時間小於一定數值時，傳統的熱和流體理論將不再適宜於描述所觀測到的現象。微尺度元件的應用正處於積極的探索之中，系統也會變得越來越複雜，因而人們對微尺度下的基本傳熱和流動過程中的理論和實驗技術以及相應的微熱元件製造方法的需求也就與日俱增。與基礎研究並列的是需要獲得更好的設計工具，使微流體及熱系統的完整模擬成為可行。這類系統應包括設計和過程建模以及對元件流體力學、熱行為、結構變形及其性能等的數值模擬。

然而微小尺度的傳熱問題本身的微觀特點使得傳統分析方法受到極大挑戰，此時建立在巨觀經驗上的唯象模型不再十分有效。雖然在某些問題上，對一些傳統流體力學、傳熱學理論及其相應的基本方程式和介面條件做適度修正後也可達到分析某些微系統傳熱問題的目的，但這種應用的範圍受到很大的限制。要認識達到奈米尺度的範圍內的傳熱規律，需要從微觀的能量輸運本質著手，以便了解材料微結構中的動量和能量輸運機制。

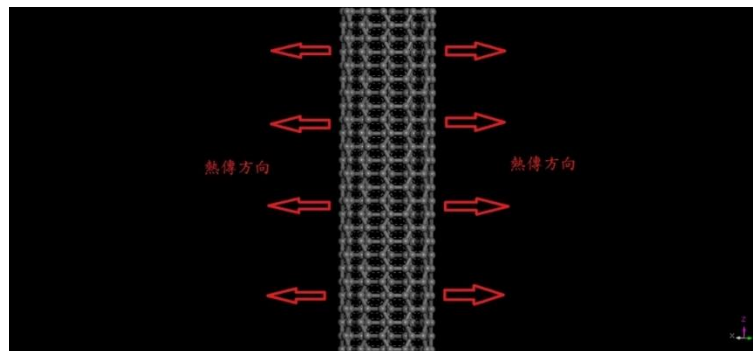
由於現階段因為科技發展日益蓬勃的關係，使得許多電子元件體積大幅縮小，在提升產品性能的同時其電子零件的發熱量也不斷提高，然而 50% 以上的電子元件損壞絕大部份原因都可以歸咎於散熱性不佳，希望能夠利用奈米碳管的高導熱率這項優異的性能，應用在電子元件上以增加其使用壽命。

為了更進一步研究碳管叢排列方式是否會影響熱傳導率，接著會利用 Materials Studio 此材料模擬軟體進行以下兩種熱傳模擬之研究，一旦找出兩種排列方式有優劣差異之別，將可有效改善目前之奈米碳管叢加熱器的效率。為了確保模擬方法的正確性，模擬規劃的過程可能會用到分子動力學甚至量子分子動力學的計算方法與理論，如下所示：

(1) 軸向熱傳



(2) 徑向熱傳



● 分子動力學模擬方法

計算任意分子系統熱導率的分子動力學方法目前主要可分為兩類：一種是平衡分子動力學方法，該法中分子在無外界擾動場（如溫度梯度）時可自由相互作用；另一種方法為非平衡分子動力學方法，它接近利用 Fourier 定律做計算的情況。在無限小的外加場極限下，平衡 Green-Kubo 方法可用於積分熱向量漲落的修正函數來表示熱導率。

非平衡分子動力學方法主要發展於 20 世紀 80 年代，而運動「合成」均質方程式的提出是為了求解所有的輸運係數，它們不需要邊界來獲得合適的流，從而可利用建立在小系統尺寸上的真實週期系統。在所有凝聚態物質的輸運係數中，熱導率具有一系列與其他物性如自擴散係數及黏度明顯不同的特點。與兩者不同的是，熱導率在流體、固體相介面上不存在大的間斷性，而且金屬系統中熱導率有相當一部分來自電子的貢獻。熱導率在

線性反應極限下由 Fourier 定律定義，

$$J(r, t) = -k_{ij} \nabla T(r, t)$$

其中 J 為局部熱流。嚴格地說， k 在各向異性固體及流體(如液晶)情況下為一個二階張量。除了計算熱輸運係數外，分子動力學方法已被用於計算小尺度如受限流體內的傳輸現象。

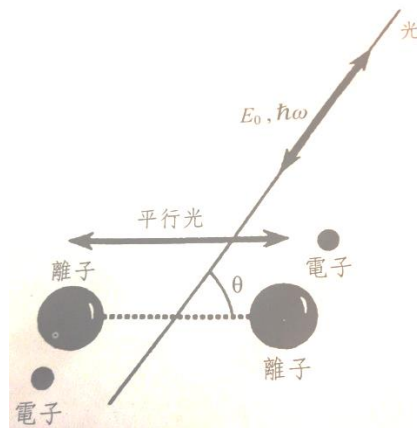
一個比較理想的分子動力學模擬格式具有如下特徵 (Allen 及 Tidesley, 1987; Satoh, 1997)：

- (1). 應盡可能快速且採用盡可能大的時間間隙，並且所要求的計算機內存應最小；
- (2). 應允許使用較長的時間步 δt ；
- (3). 應盡可能精確地重複經典軌道；
- (4). 應滿足已知的能量和動量守恆定律，且時間上可逆；
- (5). 在形式上盡可能簡單和易於操作。

● 量子分子動力學模擬方法

眾所皆知，輻射是基本的傳熱過程之一，因而常常被處理為一個熱能輸運問題。光學技術的進步，如雷射加工、材料製造中的雷射控制及雷射冷卻的進展，使得有必要分析和考慮帶電粒子（電子、核）與光電廠之間的相互作用中的非平衡現象，這些相互作用具有量子及熱能水平上的特徵。光轉化為熱的吸收過程受光與物質相互作用的量子行為控制，而光轉化為熱量或熱能是與原子或分子的動力學運動特性緊密相關的，因而該過程有可能透過量子分子動力學方法來處理。

為瞭解光—熱轉換機制及發展初步的計算方法，Shibahara 和 Kotake 採用了一種較為方便而有效的做法，及假設原子系統簡單地由離子及電子組成，而離子是一個含一定數量電離能的封閉殼，如圖所示。



離子的動能可透過分子動力學方法預測出，而電子的波函數則由時間依賴型 Schrödinger 方程式求得，這種簡化方法通常稱為 Born-Oppenheimer 近似。光在本質上是一個電磁場，光子能量及光（或雷射）的能量密度分別與光電場的頻率及幅度相關。光電場涉及離子的牛頓運動方程式及電子的 Schrödinger 方程式中的作用勢項。利用這一量子分子動力學方法，可以定性地研究光幅照與動能改變及原子分裂之間的關係，從而較好地理解光與物質之間相互作用的基本機制。目前，該法已被用於研究兩種金屬原子系統及七個和十三個原子系統受光幅照的問題。

四、參考文獻

- [1] D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, "Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes," *Applied Physics Letters*, 74, 3803 (1999).
- [2] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes," *Physical Review Letters* 87 (2001) 215502.
- [3] Terrones, H., et al., "Magnetism in Fe-based and carbon nanostructures: Theory and applications." *Solid State Sciences*, 8(3-4): p.p. 303-320. 2006.
- [4]. Sano, N., M. Naito, and T. Kikuchi, "Enhanced field emission properties of films consisting of Fe-core carbon nanotubes prepared under magnetic field." *Carbon*, 45(1): p.p. 78-82. 2007.
- [5] Monch, I., et al. "Synthesis and characteristics of Fe-filled multi-walled carbon nanotubes for biomedical application." 2007: *Institute of Physics Publishing*.
- [6] Kun Chan Lee, Jiu Jun Zhang, Hai Jiang Wang and David P. Wilkinson "Progress in the synthesis of carbon nanotube- and nanofiber-supported Pt electrocatalysts for PEM fuel cell catalysis." *Journal of Applied Electrochemistry* 36 507-522 (2006).
- [7] Guo Z Y, Wang Z Y and Chen M 2000. Molecular dynamics study on interface properties and interphase transport. *Heat Transfer Science (Ed. Wang B X). Beijing: Higher Education Press*. 77~89.
- [8] Koji Ishii, Yuji Kodama, Toru Maekawa. 1997. Microscopic dynamic analysis of heat and mass transfer: Thermal energy propagation near the critical point and electronic dynamics in a mesoscopic system. *Nonlinear*

Analysis: Theory, Methods & Applications, vol. 30:2797~2802.

- [9] Majumdar A. 1998. Microscale energy transport in solids. In *Microscale energy transport*. Eds. Tien C L, Majumdar A, and Gerner F M. Taylor & Francis. 3~94.
- [10] Shibahara M and Kotake S. 1998. Quantum molecular dynamics study on light-to-heat absorption mechanism in atomic systems. *Int. J. Heat Mass Transfer*, vol. 41: 839~849.
- [11] Lukes J R, Liang X G and Tien C L. 1998. Molecular dynamics study of solid thin-film thermal conductivity. *HTD-vol. 361~364: Proceedings of the ASME Heat Transfer Division*, vol. 4. 229~240.
- [12] 微米奈米尺度傳熱學, 劉靜