



奈米碳管的獨特熱傳導現象

文·圖／張之威

我們對於固體的熱傳導現象的認識是基於18世紀傅立葉（Jean Baptiste Joseph Fourier, 1768 - 1830）所發現的經驗定律：傅立葉的熱傳導定律。而在物理學上，很少有一個定律像傅立葉定律那麼長壽的。事實上，從傅立葉定律被發現後經過了200多年，還是很少看到違反傅立葉定律的現象！與此相較，今天日常生活中的各式各樣的高科技電子器件的運作則是靠著違反許多我們熟知的古典物理學定律，如牛頓的運動定律、馬克士威的電磁學理論、電傳導的歐姆定律等等（如GPS的運作需要用到愛因斯坦的狹義與廣義相對論、雷射的運作是靠著量子電動力學、半導體的現象亦需要量子固態理論方能解釋）。而一個經驗型的物理定律如傅立葉定律有什麼理由會那麼長壽呢？其實這可以從兩方面來解釋，一是熱傳導不像電學現象那樣好掌握，往往熱學的實驗要比電學實驗麻煩10倍以上。既然研究熱現象如此麻煩，其相對應的應用元件也就少之又少了。二是傳播熱的基本單位：聲子，其平均自由徑往往在奈米尺度。若依照傅立葉定律，一個元件的尺度不到聲子的平均自由徑左右，是看不到違反傅立葉定律的熱傳播現象的。

科技的進步使我們已經步入奈米時代，今日許多電子或光電元件的尺度已小於100奈米，此技術的進步讓我們有機會觀察到從前人們看不到的熱傳導現象。奈米尺度的熱傳導現象在這幾年也成了重要的研究課題。而這些研究動力主要是被兩股力量推進著：一是著眼於今日電子元件遭遇到空前的散熱問題，若找不到一個有效的散熱方式將嚴重地影響到未來電子元件的應用價值。故

這方面研究關心的是如何找到一個熱傳導率極佳的材料。二是著眼於新熱電材料的開發，今日能源科技被廣泛重視，若能找到更高效率的熱電材料將有助於紓解現今社會對石化燃料的倚賴。因為熱電元件的效率隨著材料的熱傳導率降低而升高，故這方面的研究關心的是如何找到一個熱傳導率極差的材料。目前所知的材料中，鑽石擁有最高的傳導率，而一些如木頭的孔隙材料則有最差的熱傳導率。如何進一步延伸這兩個極限，成了熱傳導研究者最關心的課題。

1990年代初，許多奈米材料被相繼發現，如有中空管狀結構的奈米碳管（圖1），氮化硼奈米管，實心的矽、鎳、砷化鎵奈米線，以及擁有許多結構變異的氧化鋅、氧化鎵奈米柱等等。這些發現恰好搭上了全世界學者準備好要迎接奈米世界的年代，故引發了學界一窩蜂的研究熱潮。這股熱潮到2000年左右達到高峰，正好是筆者讀博士班的時期，躬逢其盛。當時筆者的指導教授 Alex Zettl 指派我去研究奈米管的熱傳導現象，當我聽到這個題目時眉心一皺；因為以往物理學的教育中有99%是關於電跟光的現象，怎麼我的指導教授要我去研究一個雖是”熱”卻是”冷”的題目呢？殊不知冷門題目研究的人也少，反而比較容易出頭。而且若能把一個原本冷門的題目變成熱門，那才真的是大功一件，不是嗎？

奈米碳管有著許多吸引人的物理特性，如長又細（length > 20 m, diameter < 5 nm）、非常高的電子遷移率（mobility > 100,000 cm²/V-s）、5倍於鋼筋的楊氏彈性係數（Young's modulus > 900GPa）、超過40倍於鋼筋的拉伸斷裂強度

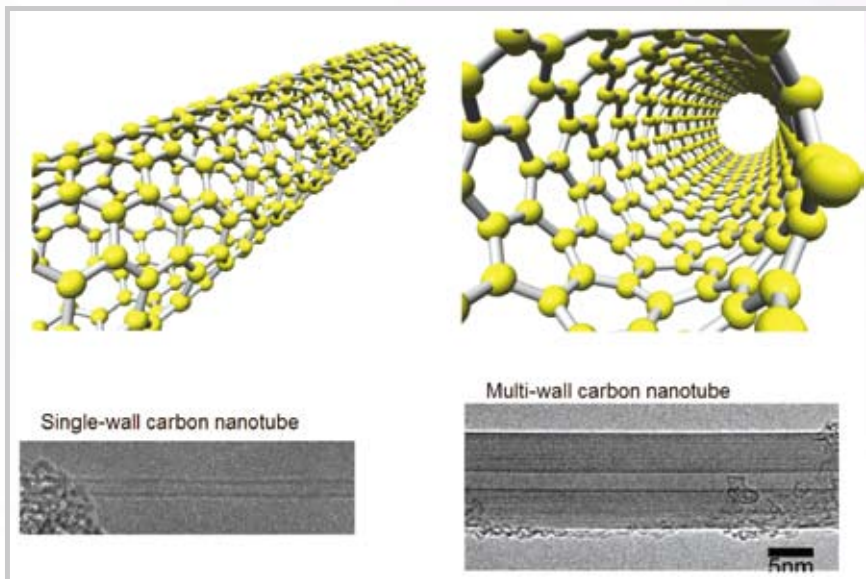


圖1：上兩幅為單壁奈米碳管的結構示意圖。下圖為用穿透式電子顯微鏡觀察到的單壁奈米碳管（左）與多壁奈米碳管（右）。

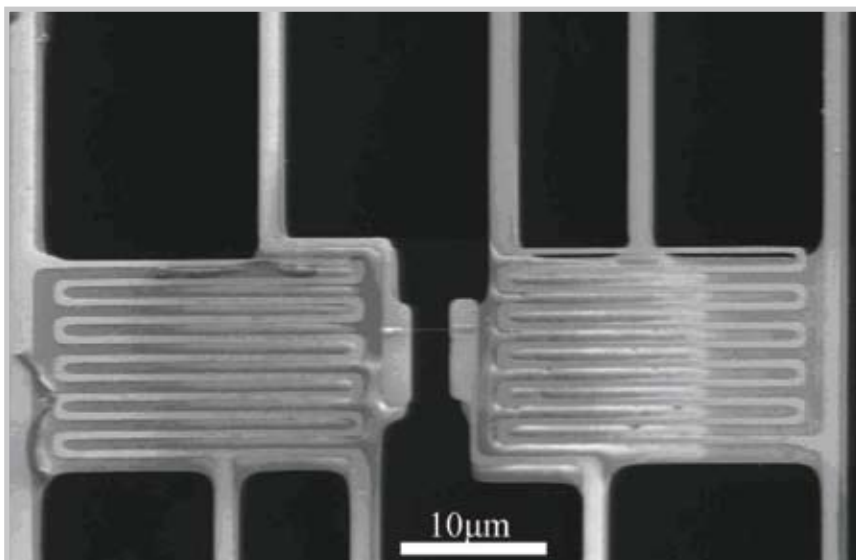


圖2：量測奈米碳管的實驗設備。左右兩邊的微線圈用在奈米碳管上（中間的模糊細線）製造溫差，量測熱流量。

（Tensile strength > 63 GPa）、極佳的熱傳導率（thermal conductivity > 3000 W/m-K）、重量輕（density ~ 1.33g/cm³）等等。這些獨特的物理特性使得它成為奈米材料中的寵兒，受到各方廣泛的注目。由於這些優點，當初它讓人們認為也許有朝一日奈米碳管會取代矽晶，變成下一代的電子元件。然而經過10年的研究，它的缺點也漸漸被暴露出來。其中最大的

麻煩就是奈米碳管的製備有點像是化學家合成法，是由下而上的方式，而非半導體界熟悉的由上而下。這個缺點使得其作為電子元件的整合能力大為降低。而實際上對於電子元件的應用潛力，學界目前的焦點也漸漸由奈米碳管轉向它的親戚：二維石墨烯。

儘管對於奈米碳管在未來電子元件的應用不再被看好，其他的應用卻仍然有潛力，而其中之一就是其在散熱的應用。為了要了解其散熱能力，我們必須在實驗上量測奈米碳管的熱傳導係數（圖2）。奇妙的是，奈米碳管的熱傳導係數竟然和其他材料不一樣，是一個沒辦法被決定的係數！原因就是雖然傅立葉定律說熱傳導係數跟材料的幾何形狀無關，但是在一維的物理系統中違反傅立葉定律卻是常常發生的，而且在一維系統裡熱傳導係數變成一個隨長度增加的係數。只是這種一維的物理系統在過去只能用理論冥想，而今天我們卻能用實驗的方法去研究它們。筆者的工作之一就是實驗去研究像奈米碳管這種接近一維的材料其熱傳導係數是如何隨著長度變化的。我們發現熱



研究發展～奈米材料

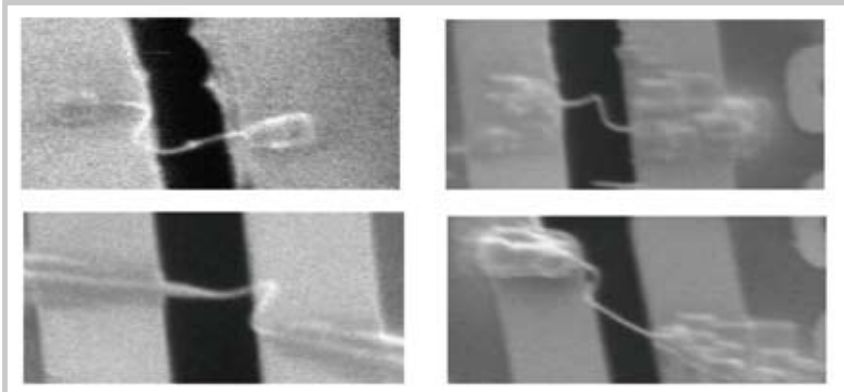


圖3：實驗發現，不論如何扭曲奈米碳管（左二圖）或氮化硼奈米管（右二圖），它們都不會影響，熱傳導性絕佳。

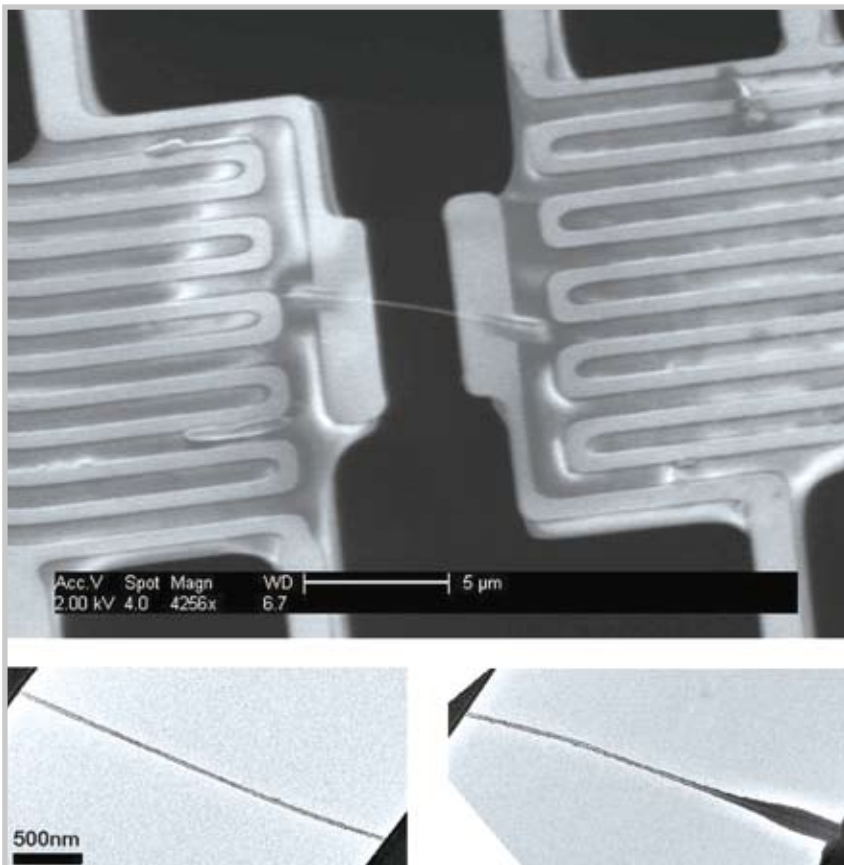


圖4：實驗觀察到的非對稱的熱傳導現象。當奈米碳管的結構是對稱時（上圖與左下圖），我們觀察到對稱的熱傳導，但當奈米碳管的對稱性被破壞時（右下圖，在右方的奈米碳管沈積一些重的分子），熱傳導就變成非對稱了。

傳導係數真的隨奈米碳管的長度增加而增加，而且如果我們的預測為真，一根長度大於200 m的奈米碳管將會有至少10倍於鑽石的熱傳導率！可惜目前受限於技術，我們只能研究20 m長的奈米碳管，否則就可以解決困擾人們已久的散熱問題了。

實際上，奈米碳管這種接近一維的材料還導致許多奇特的熱傳導現象，比如我們在實驗發現不論如何彎曲奈米碳管，它的熱傳導係數總是不變（圖3）。而且這種熱傳導的韌性還遠遠超出預期。如果用光在光纖中傳播做比喻的話，奈米碳管的熱傳導韌性相當於把光纖彎到一個曲率半徑比光波長還小的尺度而不會導致光訊號的損耗！這種現象在光在光纖裡傳播達不到，但在熱在奈米管中傳播卻達到了。換句話說，未來奈米碳管若能成為散熱元件，則不管如何彎、擠、壓這些元件都絲毫不會損傷它們的散熱性質。這個獨特的性質一方面是來自奈米碳管的超強力學強度，二方面是因為其有獨特的熱傳導性質。

筆者關於奈米碳管的熱傳導研究當中，最受到注目的就是發現了非對稱的熱傳導現象。非對稱的熱傳導現象就如電子元件的二極體一樣，它只

讓熱流能從奈米碳管中重的一端流到輕的一端，反之卻不真。這種極為奇特的非對稱熱傳導現象一開始時是一群理論家的預測，但他們提出的模型因不太實際而被忽略。筆者在做這個實驗時，對熱傳導的研究已頗有心得，所以就決定不拘泥於理論家的模型，只關心對稱性的破壞如何影響奈米碳管的熱傳導係數。果不其然，當我們在奈米碳管的一端沉積一些重的分子時，熱傳導就變成非對稱了（圖4）。目前因得到的非對稱比例還很小（約7%），僅有學術上研究的興趣。不過這可能是一扇窗，開啟通到一個可以利用“熱”來傳播資訊的“奈米聲子學”的大門！

這段關於奈米熱傳導的研究經驗也多多少少

影響了筆者的研究風格。即是不要擔心研究的題目是否冷門，因為冷門的題目競爭，反而容易出頭。重要的是研究必須有自己的獨特見解，才有機會把一個冷門題目變得熱門。可惜的是美國的學術環境由於競爭太激烈，許多年輕學者迫於經費壓力不得不從事熱門研究。筆者於2009年回臺大凝態科學研究中心任職，也就是看上了臺灣尚未陷入這種不健康且不自由的研究氣氛中。未來希望能在臺大結合有志一同的學者和學生一起努力，增加臺灣的研究能量。☞（本專題共同策畫：材料系莊東漢教授&植微系林長平教授&本刊總編輯江清泉教授）

參考文獻：

- [1] C. W. Chang, D. Okawa, H. Garcia, A. Majumdar, and A. Zettl, “Breakdown of Fourier’s law in nanotube thermal conductors” . *Phys. Rev. Lett.* 101, 075903 (2008).
- [2] C. W. Chang, D. Okawa, H. Garcia, A. Majumdar, and A. Zettl, “Nanotube phonon waveguide” . *Phys. Rev. Lett.* 99, 045901 (2007).
- [3] C. W. Chang, D. Okawa, H. Garcia, T. D. Yuzvinsky, A. Majumdar, and A. Zettl, “Tunable thermal links” . *Appl. Phys. Lett.* 90, 193114 (2007).
- [4] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar, and A. Zettl, “Solid state thermal rectifier” . *Science* 314, 1121 (2006).
- [5] C. W. Chang, A. M. Fennimore, A. Afanasiev, D. Okawa, T. Ikuno, H. Garcia, Deyu Li, A. Majumdar and A. Zettl, “Isotope effect on the thermal conductivity of individual boron nitride nanotube” . *Phys. Rev. Lett.* 97, 085901 (2006).
- [6] C. W. Chang, W.-Q. Han, and A. Zettl, “Thermal conductivity of B-C-N and BN nanotubes” . *Appl. Phys. Lett.* 86, 173102 (2005).



張之威小檔案

1996臺大物理系學士
1998臺大物理所碩士
2006美國加州大學柏克萊分校物理學博士
2007-2009美國加州大學柏克萊分校奈米中心博士後研究
2009至今 臺灣大學凝態科學研究中心助理研究員