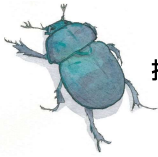


熱モードスペクトロスコピーによる微小固体の熱拡散率計測

～音の共振に似た熱モードという現象～



技術解説

荻 博 次*

Thermal mode spectroscopy for measuring thermal diffusivity of small solids:
Like resonance in heat transport

Key Words : thermal mode, relaxation time, thermal diffusivity, mode selection

はじめに

固体の熱伝導率は実用上極めて重要な量である。学術的にもフォノンに深く関わる量であり、物性分野において物質を特徴付ける重要な性質として長年研究されてきた。近年、デバイスの小型化・高機能化が進む中、ダイヤモンドやグラフェン等の高熱伝導率を有する材料のデバイスへの応用が研究されており、微小かつ高熱伝導率の固体の熱伝導率を正確に計測する必要性が生じている。これまでもレーザーフラッシュ法¹⁾、 3ω 法²⁾、サーモリフレクタンス法³⁾など多くの熱伝導率測定法が開発されてきたが、それらの全ては、試料の一部に熱源を与えその伝播を検知する、という「熱の伝導現象」を利用したものである。しかし、測定精度を高めるために大きな温度差が必要であり、そのため試料が比較的大きくかつ低い熱伝導率を有する必要があった。つまり、試料が小さいほど、また、熱伝導率が高いほど従来法の適用は困難となる。したがって、微小サイズの試料しか得られないダイヤモンド等においては、正確な熱伝導率を計測することは従来法では極めて困難である。

近年、筆者らは全く新しい概念に基づいた熱伝導率計測法を確立した⁴⁾。熱モードスペクトロスコピーという手法である。熱的に孤立した固体を瞬間的・局所的に加熱すると、様々な「熱モード」が励起さ

れ、各モード固有の温度分布および緩和時間をもって温度平衡に達する。(温度の時間変化は指数関数にしたがい、その指数係数の逆数が緩和時間である。)各モードの緩和時間は試料寸法と熱拡散率だけで決まるため、特定の熱モードだけを選択的に励起してその緩和時間を測定することにより、正確に熱拡散率、そして、熱伝導率が得られる。必要なパラメータは試料寸法だけであり、不確定なパラメータを含まず原理的に精度が高い。また、微小かつ高熱伝導率の試料ほど熱モードが明確に現れるため、従来法の不得意とする領域をむしろ得意とする手法である。

本稿においては、熱モードというよく知られていない概念について解説し、これを熱伝導率計測に応用する場合の計測技術およびいくつかの測定例について紹介する。

熱モードとは？

熱輸送は格子振動の伝播であるため、本来、波動的性質を内在している。インパルス加熱応答に対する熱伝導方程式の解が、無限速度の熱輸送を許容してしまう物理的矛盾は、この波動性を積極的に考慮することにより解決され、この現象は第二音波(second sound)として古くから知られている^{5),6)}。

第二音波が現れない室温近辺においては、格子振動によるフォノンの散乱が激しいため、熱は波動的ではなく拡散的に輸送され、フーリエの法則に基づく熱伝導方程式がこの現象を記述する：

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = 0. \quad (1)$$

T は温度、 α は熱拡散率であり、 $\alpha = \kappa / \rho C$ により熱伝導率 κ 、密度 ρ 、比熱 C と関係付けられる。式(1)は典型的な拡散方程式であるが、ここで下記の減衰振動に対する支配方程式と改めて比較してみる：



* Hirotsugu OGI

1967年11月生まれ
大阪大学 大学院基礎工学研究科 博士
前期課程 (1995年)
現在、大阪大学 大学院工学研究科
精密科学・応用物理学専攻 教授
博士(工学) 超音波工学
TEL : 06-6879-7276
FAX : 06-6879-7276
E-mail : ogi@prec.eng.osaka-u.ac.jp

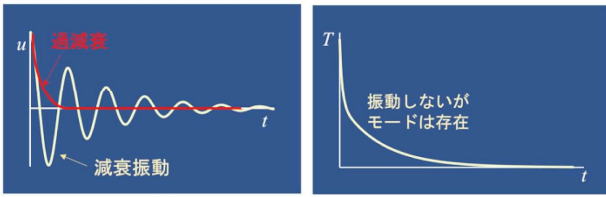


図1 減衰振動（左）と熱拡散現象（右）の概念図。熱伝導現象は振動の過減衰現象と等価。

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \xi \frac{\partial u}{\partial t} - \zeta \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0. \quad (2)$$

u は例えば振動の変位であり、 ξ と ζ はそれぞれ減衰と復元力（バネ定数）を表す定数とする。良く知られているとおり、第一項は慣性項、第二項は減衰項、第三項は復元項を意味する。減衰項が過度に大きい時、振動系は共振状態であったとしても振動することなく変位が指数関数的に減少する。この状態を過減衰と呼ぶ（図1左の赤線）。音響振動においては様々な共振モードが存在する。各モードは特有の共振周波数（固有値）と振動分布（固有関数）を有する。振動の腹部では、過減衰状態においても（振動はしないが）大きな変位を取り得るし、振動の節部では過減衰かどうかにかかわらず、常に変位は0に近い。さらに、過減衰状態の指数係数はそのモードの共振周波数の情報を含んでいる。つまり、過減衰状態であっても、モードの情報は失われない。

次に式(1)と(2)を比較すると、式(1)は慣性項が存在しない振動方程式と理解することもできる。例えば、慣性項が無視できるほど粘性項が大きい状態に相当し、これは、音響振動における過減衰状態と等価である（図1右）。つまり、熱輸送においては、音響振動モードに似た熱モードが存在し、このモードにしたがう空間温度分布と緩和時間をもって固体内部の温度は変化する。例えば、図2はアルミニウム直方体の表面中央に過渡的な加熱を行った際の、表面温度分布変化の数値シミュレーション結果である。熱的に孤立した（断熱境界を有する）固体とした。中央部を加熱した後、熱は等方的に伝播するのではなく、短軸方向へ選択的に伝播し、長軸方向への伝播は遅い。固体内に境界が存在するわけでもなく、熱的な異方性も存在しないにもかかわらず、このような異方性をもった熱の輸送は、まさに、熱モードが励起されていることに起因する。

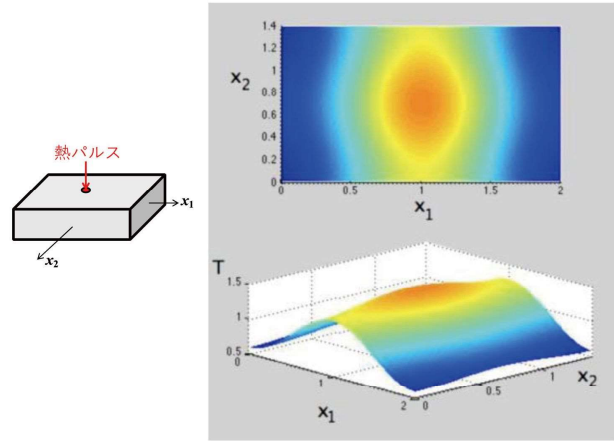


図2 直方体試料の表面中央に熱パルスを印加した（左）後、一定時間が過ぎたときの表面温度分布（右）。熱は面内に等方的に伝播するのではなく、固有の熱モードが有する伝播経路に沿って伝わる。

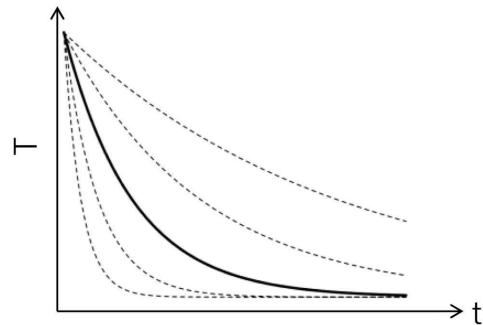


図3 過渡的に加熱された固体の加熱部付近の温度変化。加熱と同時に多くの熱モード（破線）が発生し、固有の緩和時間により温度変化を開始するが、それらの重ね合せにより実際の温度変化（実線）が決まる。

音響モードと同様に、熱モードは多数存在する。各モードが、固有の緩和時間（固有値）と温度分布（固有関数）を有している。熱モードの「腹」とは、温度変化の大きな部分であり、「節」は温度変化が小さい部分を意味する。図2右においては、短軸に沿って腹を有する熱モードが励起されたため、このように異方性を示す熱輸送が生じた。

実際に固体が加熱された際の温度変化は、熱モードの概念を用いて以下のように解釈可能である。固体が加熱されると、加熱位置に腹を有する熱モードが多く励起される。しかし各モードの緩和時間と温度分布は様々であり、これらが重畳するために、実際の固体の平均的な温度変化には、モードの情報は反映されない（図3）。

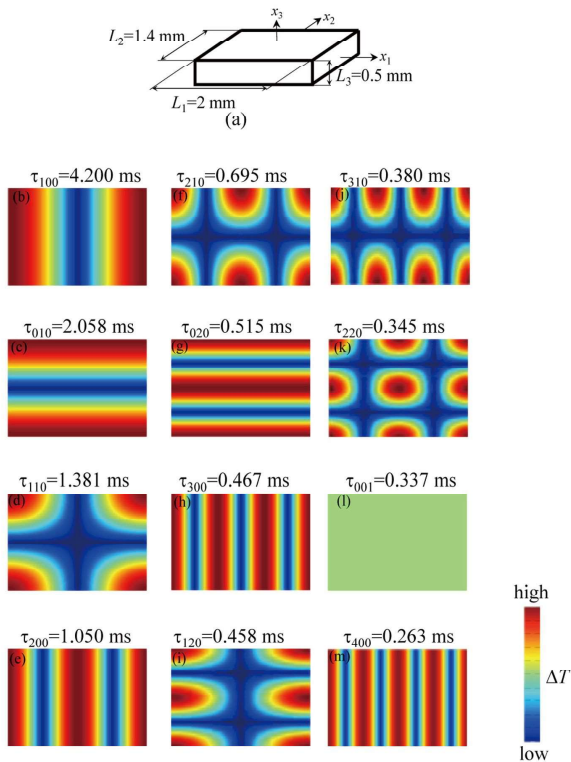


図4 アルミニウム直方体の熱モード。許可を得て文献4より転載 (Copyright (2016) by the American Physical Society)。

熱モードを用いた熱拡散率計測

熱モードという概念を応用した研究は世界的に見ても存在しない。著者らは、熱モード現象を定式化し、これを微小試料の熱伝導率計測へ応用するという、新しい高精度熱伝導率測定法を提案している。

直方体試料に対しては、熱モードは解析的に議論することができる。式(1)の熱伝導方程式の一般解 T は、波数ベクトル \mathbf{k} により表される空間振動解 ($\exp(\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$) と緩和時間 τ によって表される時間減衰解 ($\exp(-t/\tau)$) の積により表現される。微小固体の場合、熱モードの緩和時間は、試料境界面での外部との熱輸送に要する時間よりも十分短いため、断熱境界を仮定することができる。この場合、固有値に相当する独自の緩和時間を有する様々な熱モードが得られ、実際の温度変化 T は、

$$T(\mathbf{r}, t) = \sum_{l, m, n \geq 0} A_{lmn}^{\pm} \exp(\pm i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) \exp\left(-\frac{t}{\tau_{lmn}}\right), \quad (3)$$

のように、各モードの温度分布の重ね合せにより表現される。 A_{lmn}^{\pm} は各モードの温度振幅であり、 l, m, n は各モードの次数を表す整数である。このとき、

波数ベクトルは

$$\mathbf{k} = (k_l, k_m, k_n) = \left(\frac{l\pi}{L_1}, \frac{m\pi}{L_2}, \frac{n\pi}{L_3}\right), \quad (4)$$

と表される。 L_1, L_2, L_3 はそれぞれ直方体の x_1, x_2, x_3 方向の辺の長さである。 (lmn) の次数を有する熱モードの緩和時間 τ_{lmn} は、

$$\tau_{lmn}^{-1} = \alpha (k_l^2 + k_m^2 + k_n^2). \quad (5)$$

により決まる。つまり、ある特定のモードの緩和時間を独立に計測することができれば、式(4)と(5)から熱拡散率 α 、そして熱伝導率 κ が決まる。通常は、熱モードは過度に重畳して発生するため、独立に1つのモードだけを計測することは困難である。しかし、以下に示すように、各モードの温度分布を利用することにより、選択的に意図したモードの緩和時間を計測することが可能となる。

例えば、図4(a)に示すような直方体のアルミニウムに対して、12次モードまでの緩和時間と温度分布を図4(b)-(m)に示す。赤い領域が熱モードの腹を表し、青い領域が節を表す。この直方体に対して、図5(a)に示すように短辺中央部を過渡的に加熱した場合、この部分に腹を有する(100)モードや(200)モードが励起される。そして、同じ点の温度変化を計測した場合、緩和時間の長い(100)モードが優先的に観測される(図5(a)の黒実線)。ところが、

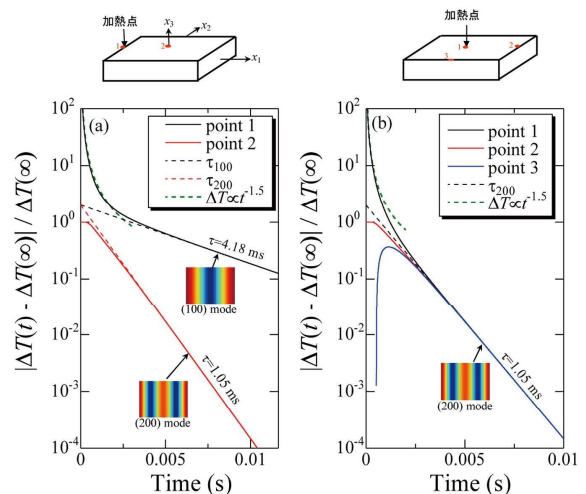


図5 図4(a)のアルミニウム直方体の1点を過渡的に加熱した際の温度変化のシミュレーション結果(上図赤点の温度変化を計算)。許可を得て文献4より転載 (Copyright (2016) by the American Physical Society)。

試料中央を検出点とした場合 (図5(a)の赤実線)、(100)モードはこの点が節であるため検出されず、(200)モードが検出される。一方、図5(b)のように試料中央部を加熱した場合、点1~3においては、いずれもそこに腹部を有する(200)モードが観測されることになる。(020)などの高次モードも腹部を有するが、高次モードの緩和時間は短く、励起後すぐに減衰するため、それらの影響は小さい。)このように、加熱(励起)点と検出点を所望のモードの腹部に設定することにより、選択的に熱モードを観測することが可能となる。

このような計測は、図6に示す光学系により可能となる。局所的加熱にはパルス幅100 μs程度のNd/YAGパルスレーザー(波長1064 nm)を用い、局所温度の検出にはパルス幅150 fsのフェムト秒パルスレーザー(波長800 nm)を用いる。温度上昇とともに物質の反射率が変化する現象(熱光学効果)を利用し、検出光の反射率変化として温度変化を評価する(反射率と温度変化は比例する)。励起光と検出光を試料表面に集光し、これらの位置を変化させて検出光の反射率の時間変化を計測し、その指数係数から緩和時間を決定する。観測したモードが特定されている場合(l, m, n が既知の場合)、式(5)より熱拡散率 α が決まり、密度と比熱を用いて熱伝導率 κ が求まる。

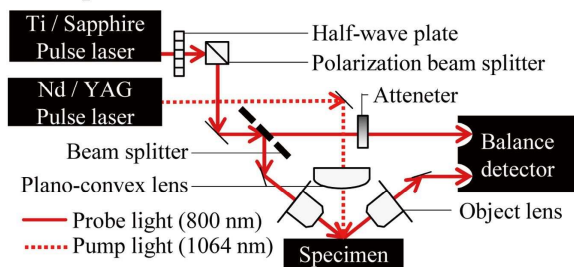


図6 モード選択的に熱モード計測を行うためのポンプ・プローブ光学系。許可を得て文献4より転載 (Copyright (2016) by the American Physical Society)。

測定例

図7は、3辺の寸法が2.5 mm, 2.4 mm, 0.55 mmの単結晶ダイヤモンドに対し、加熱(pump)と検出(probe)箇所を変えて温度変化を計測した例である⁴⁾。加熱・検出箇所に依存して、緩和時間が変化しており、モード選択原理が機能していることがわかる。(ダイヤモンドほど高い熱拡散率を有する物

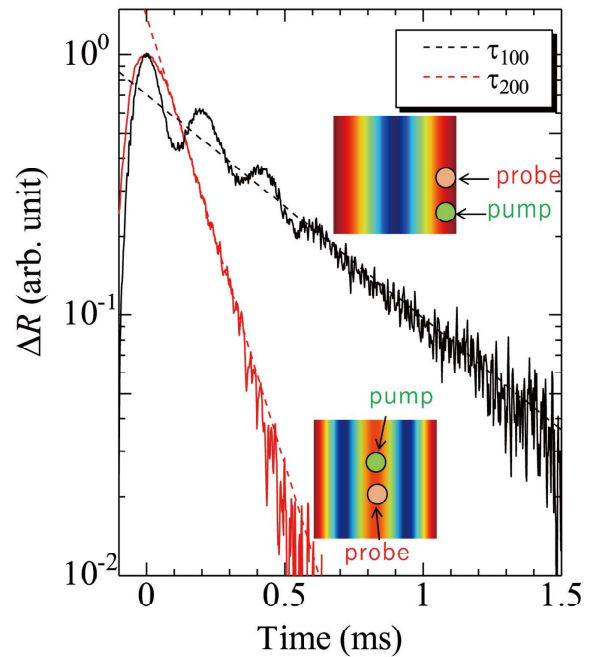


図7 2.5×2.4×0.55mm³の単結晶ダイヤモンドに対する緩和曲線の計測例。破線は熱伝導率の報告値から計算した緩和曲線。許可を得て文献4より転載 (Copyright (2016) by the American Physical Society)。

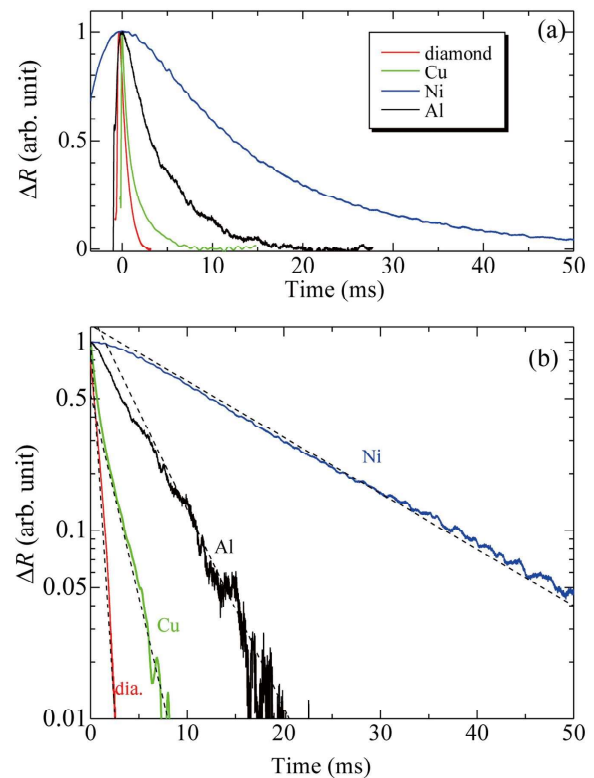


図8 微小直方体試料に対して計測した(100)モードの緩和曲線。破線は熱伝導率の報告値から計算した緩和曲線。許可を得て文献4より転載 (Copyright (2016) by the American Physical Society)。

質において、この微小サイズで熱伝導率を計測することは他の手法では極めて困難である点に注意いただきたい。)

図8は、各辺の寸法が1 mm程度の直方体試料に対して測定した(100)モードの緩和曲線を示す。熱拡散率の高い物質ほど緩和時間が短く、この手法により熱拡散率計測が可能であることを示している。実際、アルミニウム、銅、ニッケル、ダイヤモンドに対して計測した緩和時間から熱伝導率を決定した結果、報告値と良く一致する結果が得られている⁴⁾。試料形状が直方体以外の任意形状に対してもこの手法を適用することができる。著者らはリッツ法による緩和時間計測法を確立し、任意形状固体に対する熱モードスペクトロスコーピー法を提案している⁴⁾。

おわりに

熱モードスペクトロスコーピー法は、音の共振現象と同様の概念に基づく熱モード現象を利用した新しい計測法であり、従来の「伝導」を用いた手法(サーモフレクタンス法など)とは原理的に異なることを強調したい。例えば、固体の音速を測定する場合に、弾性波を伝播させて伝播時間と伝播距離から決定するパルスエコー法が従来の熱伝導率測定法に相当する。固体を鳴り響かせてその音色(固有振動

数)から音速を決定する手法が熱モードスペクトロスコーピー法に相当する。本手法は、従来法では計測困難な微小固体に対する熱伝導率計測法として有効であるが、逆に、 ~ 50 mmを越える固体の場合、緩和時間が長くなり、外部との熱のやりとりを無視することができず、断熱境界条件を仮定することができなくなり、測定精度は低下する。

本研究成果の一部は科研費(16K13719)の助成を受けたものである。

参考文献

- 1) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.* **32**, 1679 (1961).
- 2) D. G. Cahill, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 802 (1990).
- 3) A. J. Schmidt, X. Chen, and G. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 114902 (2008).
- 4) H. Ogi, T. Ishihara, H. Ishida, A. Nagakubo, N. Nakamura, and M. Hirao, *Phys. Rev. Lett.* **117**, 195901 (2016).
- 5) H. E. Jackson, C. T. Walker, and T. F. McNelly, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 26 (1970).
- 6) C. I. Christov and P. M. Jordan, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 154301 (2005).

