

06

## Изменение механизма распространения тепла при переходе от микро- к наночастицам

© Ф.М. Шахов<sup>1</sup>, А.П. Мейлахс<sup>1</sup>, Е.Д. Эйдельман<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Санкт-Петербургская химико-фармацевтическая академия

E-mail: mejlaxs@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 21 апреля 2015 г.

На основе экспериментальных данных по теплопроводности и скорости звука в композитах, полученных спеканием наноалмазов детонационного синтеза с размером кристаллита 4–5 nm и алмазных микропорошков с размером частиц около 10  $\mu\text{m}$  при высоком давлении (5–7 GPa) и высокой температуре (1200–1800 °C), дается объяснение механизмов распространения тепла в таких структурах. Показано, что эти механизмы для композитов из микро- и наночастиц различны. Для композитов из частиц микрометровых размеров действует обычный макроскопический механизм распространения фононов. Для композитов из частиц размером в несколько нанометров основной вклад в тепловое сопротивление дает тепловое сопротивление на границах.

Как известно, тепло в твердых телах передается хаотическими колебаниями атомов или молекул, составляющих эти тела. Распространение таких колебаний удобно рассматривать как распространение фононов — частиц с линейным спектром. Звук — это также распространения колебаний, но соответствующие волны имеют направление распространения. Единый механизм распространения проявляется в том, что в макроскопических телах коэффициент теплопроводности и скорость звука пропорциональны друг другу [1,2].

В настоящее время активно изучаются наночастицы. В связи с этим возникает вопрос, сохраняется ли единый механизм при распространении тепла и звука в материалах из наноразмерных частиц?

Как будет показано, единый макроскопический механизм распространения фононов сохраняется для поликристаллических тел — композитов из частиц размером более 100 nm. Для композитов из частиц

в единицы нанометров этот единый механизм действовать перестает. В данной работе это экспериментально доказывается и объясняется построенной моделью для композитов, полученных спеканием алмазных частиц соответствующих размеров.

Для композитов из частиц размером в единицы нанометров предложен другой механизм распространения тепла, при котором в самой частице фононы движутся квазибаллистически [3], а главный вклад в теплосоппротивление дает теплопередача через границы частиц, определяемая теплосоппротивлением Капицы [4,5]. Попытка построения модели этих явлений была предпринята в [6]. Однако в этой работе не учитывалось взаимодействие электронной и фононной подсистем в графите.

Исходными материалами для создания образцов были алмазы детонационного синтеза кубической сингонии, очищенные от магнитных примесей, с областью когерентного рассеяния рентгеновских лучей 5 nm [7] и радиусом частиц 3.65 nm, определенным с помощью малоуглового рассеяния нейтронов [8], и природный алмазный микропорошок 10–14  $\mu\text{m}$  с областью когерентного рассеяния рентгеновских лучей 100 nm, полученный дроблением. Подробности изготовления образцов можно найти в работе [9].

Подробности методики измерения скорости звука имеются в [10], в этой статье также отмечается линейная корреляция между теплопроводностью и скоростью звука для алмаз-медных композитов.

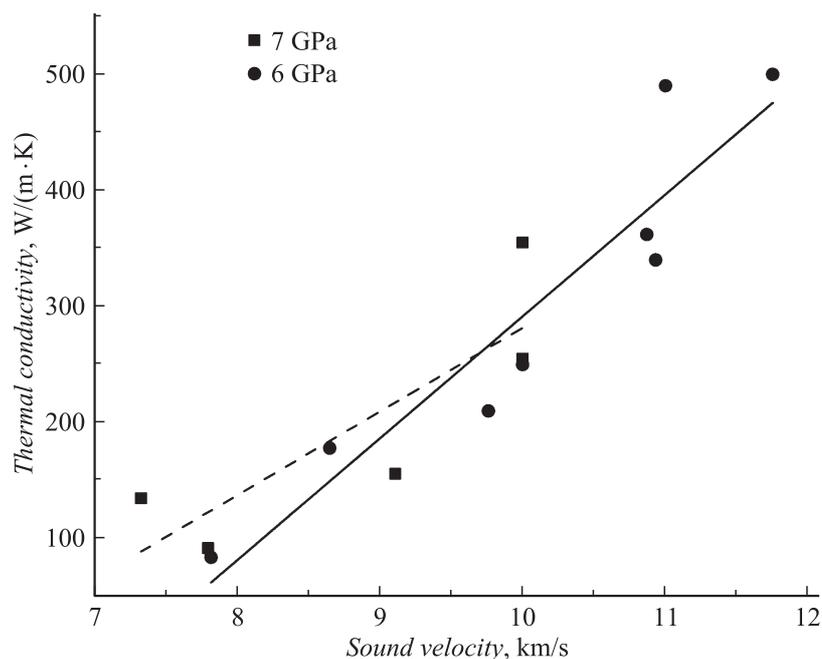
Теплопроводность измерялась методом стационарного теплового потока при температуре 30–200°C. Подробнее о методике и результатах измерений теплопроводности см. [8,9]. Суммарная погрешность измерений менее 10%.

Результаты эксперимента, представленные на рис. 1, подтверждают, что в композитах из алмазных микрочастиц действуют те же механизмы распространения тепла, что и в макроскопических телах, и коэффициент теплопроводности пропорционален скорости звука. В композитах из наноразмерных частиц дело обстоит сложнее.

Для оценки теплопроводности используем следующую общую (см. [2]) феноменологическую оценку:

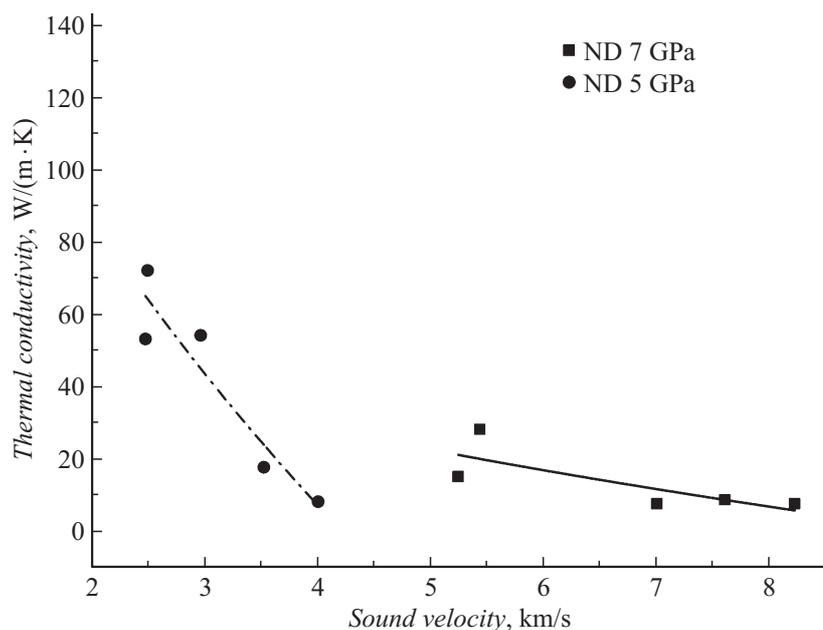
$$\lambda = \alpha V l, \quad (1)$$

где  $\lambda$  — теплопроводность композита,  $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ,  $V$  — характерная скорость для частиц — переносчиков тепла в образце. Тепло перенос-



**Рис. 1.** Связь теплопроводности и продольной скорости звука для поликристаллических композитов, полученных спеканием алмазных частиц размером 10–14  $\mu\text{m}$ . Эксперимент: кружки соответствуют давлению — 6 ГПа; квадратики — 7 ГПа. Линии: сплошная, соответствующая 6 ГПа, и пунктирная, соответствующая 7 ГПа, проведены в соответствии с теорией (см. (1)). Параметры прямых определены методом наименьших квадратов.

сится фононами, для которых характерная скорость — это скорость звука в алмазе,  $m/s$ ,  $l$  — длина свободного пробега фонона,  $m$ ,  $\alpha$  — объемный теплоакустический коэффициент, пропорциональный концентрации фононов, измеряется в  $J/(m^3 \cdot K)$ . Величина  $k_B$ , где  $k_B$  — константа Больцмана, характеризует объем, в котором баллистическое движение фононов превращается в хаотическое. Очевидно, что этот объем пропорционален  $l^3$  и  $\alpha = k_B(Cl^3)$ , где  $C$  — безразмерная величина порядка единицы.



**Рис. 2.** Связь теплопроводности и продольной скорости звука для поликристаллических композитов, полученных спеканием из детонационных наноалмазов с размером 4–5 нм. Эксперимент: квадратики — 7 GPa, кружки — 5 GPa, треугольники — 5 GPa, но в образцы добавлены фуллерены  $C_{60}$  с концентрацией 5 wt%. Линии проведены в соответствии с теорией (см. (4)), методом наименьших квадратов.

Оценку (1) подтверждает ход зависимостей между теплопроводностью и скоростью звука на рис. 1 и в правой части рис. 2. Все линии проведены по экспериментальным точкам методом наименьших квадратов отклонений.

Так как теплопроводность композита из алмазных микро- и наночастиц существенно меньше, чем теплопроводность макроскопического алмаза, естественно предположить, что основной вклад в теплосопротивление композита обеспечивается рассеянием фононов на границах между зёрнами. Соответственно за характерную длину свободного пробега нужно взять расстояние между неоднородностями композита,

которое определяется областью когерентного рассеяния рентгеновских лучей алмаза в композите. Концентрация фононов однозначно определяется распределением Бозе–Эйнштейна и не зависит от конкретного образца.

Так как для рассматриваемых образцов механизм распространения звуковых волн одинаков, можно рассчитывать на то, что и константы пропорциональности в (1) для различных образцов имеют близкие значения.

Для композитов из алмазных наночастиц, изготовленных при 7 GPa, при температуре спекания, меньшей, чем температура графитизации (соответствует максимальному значению скорости звука), на рис. 2 видим, что  $V_1 \approx 10\text{--}8\text{ km/s}$ , и берем  $l_1 \approx 4\text{--}5\text{ nm}$ . Для композитов из алмазных микрочастиц, изготовленных при 7 GPa, максимальное значение скорости звука  $V_2 \approx 10\text{ km/s}$ , и берем  $l_2 \approx 100\text{ nm}$ . Эта точка, совпадающая для композитов, полученных при двух давлениях (рис. 1), предполагается измеренной точнее остальных. Получаем, что отношение теплопроводностей, вычисленное для этих композитов, составляет 25.

Экспериментально измеренные коэффициенты теплопроводности для этих точек с рис. 2 и 1 составляют порядка 10 и 250 W/(m·K) соответственно, а их отношение также равно 25, что совпадает с теоретической оценкой. Это подтверждает гипотезу о том, что механизм распространения звука в композитах, полученных спеканием и нано-, и микрочастиц, одинаковый, а основной вклад в теплосоппротивление композита до развития графитизации дает рассеяние на границах между зернами [3].

В композитах, полученных спеканием алмазных наночастиц при повышении температуры спекания, теплопроводность растет, а скорость звука падает (рис. 2). Это указывает на то, что в композитах на основе алмазных наночастиц частичная графитизация начинается при меньших температурах. При этом, с другой стороны, происходит частичное слипание наноалмазов, которое приводит к увеличению длины свободного пробега и соответственно повышению теплопроводности.

Падение скорости звука с увеличением теплопроводности (рис. 2) указывает на то, что механизм распространения тепла в наноалмазных композитах отличается от механизма распространения в макроскопических телах. Мы предлагаем следующую модель механизма теплопроводности для таких наноалмазных композитов.

Идеализированная модель механизма теплопроводности на границе металл–диэлектрик предложена в [4]. В рассматриваемом случае „металл“ — это графитоподобные области, имеющие теплопроводность  $\lambda_{Gr}$ . В [4] показано, что теплосоппротивление Капицы зависит от коэффициента передачи тепла между фононной и электронной составляющими металла  $\theta$ , измеряемого в  $W/(m^3 \cdot K)$ , и от теплопроводности самого металла. Коэффициент теплопроводности, обусловленный теплосоппротивлением Капицы, можно записать так:

$$\lambda = \frac{l\sqrt{\theta\alpha V l}}{N}, \quad (2)$$

где  $N$  — число границ, которые пересекает фонон на длине пробега  $l$ . Подставляя коэффициент  $\alpha$  в (2) и полагая  $\sqrt{C} \cong 1$ , получим оценку для одной границы  $\lambda = \sqrt{k_B \theta V}$ .

В переходной области действуют оба механизма: обычной теплопроводности макроскопических тел и теплопроводности, обусловленной рассеянием фононов на границах между алмазоподобными и графитоподобными областями. Тепловой поток последовательно пересекает отдельные алмазные частицы и границы между ними и, пользуясь электротепловой аналогией для последовательного соединения, можно найти, что

$$\lambda = \frac{\alpha V l}{1 + \frac{N\alpha V}{\sqrt{\theta\alpha V l}}}. \quad (3)$$

Очевидно, что, когда границ мало или их нет ( $N = 0$ ), это соотношение переходит в формулу (1), а при достаточном числе границ в формулу (2).

Влияние „примеси“ графита, имеющего долю  $c$ , на теплопроводность композита можно учесть в линейном приближении так:  $\lambda = \lambda_D - (\lambda_D - \lambda_{Gr})c$ , где  $\lambda$ , как и ранее, коэффициент теплопроводности композита;  $\lambda_D$  — коэффициент теплопроводности в алмазоподобном зерне, а  $\lambda_{Gr}$  — коэффициент теплопроводности графитоподобной части.

По аналогии с приведенной выше формулой можно записать

$$\lambda = \lambda_D - \left( \lambda_D - \lambda_{Gr} + \frac{\alpha V l}{1 + \frac{N\alpha V}{\sqrt{\theta\alpha V l}}} \right) c. \quad (4)$$

При почти полном отсутствии графитизации и при почти полной графитизации теплопроводность композита переходит соответственно в  $\lambda_D$  и  $\lambda_{Gr}$ , ведь при этом число границ  $N$  незначительно.

Соотношение (4) — основное соотношение предлагаемой модели. Экспериментальные результаты, полученные для нанокompозитов при давлении 5 GPa и представленные на рис. 2, хорошо соответствуют вычислениям по формуле (4) при разумных значениях подгоночных параметров. Так, с линией, построенной для этого случая методом наименьшего среднеквадратичного отклонения, совпадает линия (4) при  $\lambda_{Gr} = 278 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , что соответствует теплопроводности „плохого“ графита, приведенной, например, в [7].

Таким образом, показано, что теплопроводность алмазных композитов из кристаллитов размером около 100 nm совпадает с механизмом, действующим в макроскопических телах. Для композитов из алмазных наночастиц с размером 4–10 nm механизм теплопроводности другой. Этот механизм определяется тем, что уже при низких температурах спекания происходит частичная графитизация поверхностей наноалмазов, что приводит к появлению теплосопrotivления Капицы на границах между алмазом и графитом, которая дает большой вклад в полное теплосопrotivление композита. Можно предположить, что подобное изменение механизма теплопроводности будет характерным и для композитов из наночастиц других материалов. Результаты работ [11,12] подтверждают это предположение.

Ф.М. Шахов благодарит Российский научный фонд (проект 14-13-00795), А.П. Мейлахс благодарит фонд „Династия“ за поддержку работы.

Авторы также благодарят А.Я Вуля и С.В. Кидалова за внимание к работе.

## Список литературы

- [1] *Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П.* // Физическая кинетика. (Теоретическая физика. Т. X). Изд. 2. М.: Физматлит, 2007. 536 с.
- [2] *Ансельм А.И.* Введение в теорию полупроводников. Изд. 3. СПб.: Лань, 2008. 624 с.
- [3] *Eidelman E.D., Vul A.Y.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. P. 266 210.
- [4] *Мейлахс А.П., Эйдельман Е.Д.* // Письма ЖЭТФ. 2014. Т. 100. В. 2. С. 89–93.
- [5] *Abyzov A.M., Kidalov S.V., Shakhov F.M.* // Phys. Solid State. 2012. V. 54. N 1. P. 210–215.
- [6] *Angadi M.A. et al.* // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 114 301.

- [7] *Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul' A. Ya., Ozerin A.N.* // *Diamond Relat. Mater.* 2010. V. 19. P. 976–980.
- [8] *Kidalov S.V., Shakhov F.M., Lebedev V.T., Orlova D.N., Grushko Yu.S.* // *Crystallography Reports.* 2011. V. 56. N 7. P. 1181–1185.
- [9] *Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul' A. Ya.* // *Diamond Relat. Mater.* 2008. V. 17. P. 844–847.
- [10] *Abyzov A.M., Kidalov S.V., Shakhov F.M.* // *Appl. Therm. Eng.* 2012. V. 48. P. 72–80.
- [11] *Pernot G., Stoffel M., Savic I.* et al. // *Nature Materials.* 2010. V. 9. P. 491–495.
- [12] *Yu J.-K., Mitrovi S., Tham D., Varghese J., Heath J.R.* // *Nat. Mater.* 2010. V. 9. P. 491–495.