

Одержання, структура, властивості

УДК 621.922.079

В. І. Куш*, О. П. Подоба, С. В. Шмегера, О. О. Бочечка

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

*vkushch56@gmail.com

Вплив ізотопного складу, розміру кристалів, термічного опору міжзеренних границь і температури на теплопровідність алмазних нанополікристалів і нанокомпозитів

Проведено огляд та порівняльний аналіз наявних підходів, методів і результатів дослідження теплопровідності наноструктурованих твердих тіл. Розроблено теоретичні моделі для прогнозування ефективної теплопровідності нанополікристалів і нанокомпозитів з недосконалими міжзеренними границями з урахуванням ізотопного складу, розміру кристалів, термічного опору границь розділу і температури. Підґрунтям цих моделей є сучасні уявлення про фізичні механізми граткового теплопереносу в ковалентних кристалах та розсіювання фононів на структурних дефектах. Розвинута теорія дає простий метод оцінки теплопровідності нанокомпозитів і дає розуміння провідних чинників теплопереносу в кристалічних структурах на наномасштабному рівні. Порівняння з дослідними даними свідчить про адекватність моделі та її застосовність до прогнозування теплопровідності реальних (зокрема, алмазовмісних) нанополікристалів і нанокомпозитів.

Ключові слова: алмаз, нанополікристал, нанокомпозит, міжзеренна границя, теплопровідність, теоретична модель.

ВСТУП

Метою даної роботи є дослідження закономірностей та розробка теоретичних методів прогнозування впливу ізотопного складу, розміру кристалів, термічного опору міжзеренних границь і температури на теплопровідність алмазних нанополікристалів і нанокомпозитів. Актуальність дослідження полягає в потенційно унікальних властивостях наноструктурованих матеріалів, реалізація яких можлива лише за умови визначення і належного використання провідних чинників формування цих властивостей. Наразі в більшості теоретичних робіт в даному напрямку формально застосовують макрорівневі теорії механіки композитів. Роботи, де досліджували вплив на

поведінку наноструктурованих матеріалів границь зерен та поділу фаз, градієнтів фізичних полів та інших суттєвих на нанорівні факторів, є розрізненими і малочисельними.

Сучасний стан проблеми створення і дослідження алмазовмісних та алмазоподібних матеріалів з наноструктурою викладено в ґрунтовних оглядах [1, 2]. На даний час є консенсус у тому, що поведінка матеріалів із наноструктурою є суттєво відмінною від поведінки традиційних макро- та мікроструктурованих матеріалів і зумовлена специфічними фізичними чинниками/механізмами, які стають домінантними на нанорівні. Так, у разі теплопровідності такими чинниками є довжина вільного пробігу та інтенсивність граничного розсіяння фононів, фонон-електронна взаємодія і т. д. [3, 4].

На даний час досягнуто значного прогресу в дослідному вивченні структури і властивостей алмазних та споріднених полікристалічних та композитних наноструктур, зокрема в [5–7]. Втім, більшість цих робіт присвячена алмазним та алмазоподібним плівкам, публікації щодо спечених за НТНР-технологією нанополікристалічних матеріалів малочисельні. Розробка відповідних мікромеханічних моделей перебуває на початковому етапі. Наявні теоретичні роботи використовують спрощені підходи [8, 9] або методи молекулярної динаміки [10, 11], які вимагають використання спеціалізованих програмних засобів і потужної обчислювальної техніки. Аналіз літератури свідчить про відсутність на даний час комплексного підходу до прогнозування ефективної теплопровідності нанополікристалів і нанокомпозитів з недосконалими міжзеренними границями з урахуванням ізотопного складу, розміру кристалів, термічного опору границь розділу і температури.

ФІЗИЧНІ МЕХАНІЗМИ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ НА НАНОРІВНІ

Ефективну теплопровідність ізотропного структурно-неоднорідного матеріалу в континуальному наближенні (на макрорівні) визначає закон Фур'є $\langle \mathbf{q} \rangle = -K^* \langle \nabla T \rangle$, де $\mathbf{q}$ – тепловий потік, ∇T – градієнт температури; оператор $\langle \bullet \rangle$ означає усереднення фізичного поля по представницькому об'єму матеріалу. В припущенні малості ∇T , K^* розглядають як постійну величину. На атомарному рівні теплоперенос в твердому тілі забезпечують акустичні фонони (коливання кристалічної ґратки) і електрони, тому $K^* = K_p + K_e$, де K_p і K_e – вклад фононів та електронів відповідно. Механізм теплопровідності вуглецевих матеріалів є переважно фононим [14] навіть для графіту [12], який має металоподібні властивості [13]. Це зумовлено сильним ковалентним sp^2 -зв'язком, який забезпечує ефективний теплоперенос за рахунок коливань ґратки; втім, K_e може бути значним у легованих матеріалах.

Основними фізичними чинниками, які визначають ґраткову теплопровідність кристала, є розсіювання акустичних фононів на інших фононах і дефектах кристалічної ґратки. Найпростішим типом дефекту кристалічної структури є ізотопічні домішки. Інші типи точкових дефектів включають домішкові атоми інших хімічних елементів, розташовані в вузлах чи між вузлами кристалічної ґратки, а також вакансії. Ще одним механізмом є розсіювання фононів на границях кристала, обумовлене його розмірами і станом поверхні або міжзеренних границь в полікристалічних структурах [15, 16]. Роль розсіювання на границях зростає з пониженням температури і в певний момент стає домінуючою.

Вираз для фононної теплопровідності $K_p = \sum_j \int C_j(\omega) v_j^2(\omega) \tau_j(\omega) d\omega$, де v – групова швидкість фоонів, яка в багатьох твердих тілах близька до швидкості звуку; τ – час релаксації; ω – частота фоонів; C – питома теплоємність. Довжина Λ вільного пробігу фонона (ВПФ) пов'язана з часом релаксації лінійною залежністю $\Lambda = v\tau$. Спрощене рівняння для фононної провідності, отримане з кінетичної теорії газів, має вигляд $K_p = \frac{1}{3} C_p v \Lambda$ [17]. Важливо розрізняти дифузійний та балістичний режими фононного теплопереносу. Перенос є дифузійним, якщо розмір зразка $L \gg \Lambda$, тобто фоони зазнають багаторазового розсіювання; якщо $L < \Lambda$, то теплоперенос є балістичним. Щодо абсолютних значень довжини ВПФ, Λ дорівнює 268 нм для Si і 171 нм для Ge [9], для алмазу в літературі наводять значення від 150 нм [10] до 400 нм [18].

Закон Фур'є передбачає дифузійний теплоперенос. Фізичним чинником зменшення теплопровідності наноструктурованих матеріалів є розсіювання фоонів на міжфазних та міжзеренних границях, яке можна оцінити як $1/\tau_B = (v/d)[(1-p)/(1+p)]$ [19]. Тут d – середній розмір нанокристалів; p – імовірність проходження границі. Розсіювання зі збереженням моменту імпульсу ($p = 1$) не додає теплового опору, тоді як фоонне розсіювання на недосконалій границі зі зміною імпульсу ($p \rightarrow 0$) скорочує шлях вільного пробігу фоонів. Коли фоонно-границне розсіювання домінує, K_p корелює з d як $K_p \sim C_p v \Lambda \sim C_p v^2 \tau_B \sim C_p v d$. В наноструктурах з $d \ll \Lambda$ на процес розсіювання фоонів може впливати ряд інших факторів, що призводить до більш складної розмірної залежності [20].

Залежність теплопровідності від температури пояснює вищезгаданий вираз $K_p = \frac{1}{3} C_p v \Lambda$. За нормальних і високих температур довжина вільного пробігу Λ обмежена взаємодією між фоонами, і за достатньо високих температур є обернено пропорційною T . Зі зниженням температури взаємодія між фоонами стає менш ефективною і $\Lambda \sim \exp(T^*/T)$, де T^* – характерна температура ґратки, пропорційна температурі Дебая [21]. За низьких температур ($T < 100^\circ\text{K}$) Λ може досягати кількох міліметрів і прямує до постійного значення, яке залежить від форми і розмірів кристала. При цьому температурна залежність теплопровідності обумовлена залежністю теплоємності від температури за законом T^3 .

ТЕОРЕТИЧНА ОЦІНКА ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ МОНОКРИСТАЛА АЛМАЗУ

Відповідно до [22], коефіцієнт теплопровідності монокристала визначають нормальні і резистивні процеси розсіювання фоонів:

$$K^* = K_1 + K_2, \quad (1)$$

де
$$K_1 = \frac{k}{2\pi^2 v} \left(\frac{k}{\hbar}\right)^3 T^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{1}{\tau_R^{-1} + \tau_N^{-1}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2},$$

$$K_2 = \frac{k}{2\pi^2 v} \left(\frac{k}{\hbar}\right)^3 T^3 \left[\int_0^{\theta_D/T} \frac{\tau_N^{-1}}{\tau_R^{-1} + \tau_N^{-1}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \right]^2 \left[\int_0^{\theta_D/T} \frac{\tau_N^{-1} \tau_R^{-1}}{\tau_R^{-1} + \tau_N^{-1}} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2} \right]^{-1},$$

де k – стала Больцмана; $\hbar$ – стала Планка; $x = \hbar\omega/kT$; v – швидкість звуку; τ_R – сумарний час релаксації, обумовлений резистивними процесами розсіяння; ω – частота фононів; τ_N – час релаксації нормальних процесів. Імовірність взаємодії фононів в резистивних процесах пропорційна числу фононів з хвильовими векторами, які перевищують половину від максимально допустимого значення вектора зворотної ґратки $\mathbf{g}$. Кількість таких фононів за температури $T < \theta_D$ (θ_D – температура Дебая) залежить від $-\theta_D/T$ експоненційно, а час релаксації дорівнює

$$\tau_v^{-1} = A \exp\left(-\frac{\theta_D}{bT}\right) T^m \omega^n, \quad (2)$$

де A, b, m, n – деякі сталі. Для діелектричних кристалів $m = 2, n = 2$.

Якщо довжина хвилі теплового фонона набагато більша за характерний розмір дефекту, то домінує релеевський тип розсіяння. Для поодиноких домішок заміщення і малих утворень з них час релаксації

$$\tau_{pd}^{-1} = n_a c \frac{V}{\pi v^3} \left(\frac{\Delta M}{2M} + \gamma \alpha \right)^2 \omega^4, \quad (3)$$

де n_a – кількість атомів домішок заміщення в утвореннях; c – відносна концентрація атомів домішок в ґратці; V – об'єм дефекту; ΔM – різниця мас атомів домішки і ґратки; M – маса атома ґратки; γ – стала Грюнайзена; α – відносна зміна об'єму за рахунок домішок заміщення.

Час релаксації для розсіяння фононів на границях зерен можна визначити з виразу для довжини вільного пробігу фононів у разі граничного розсіяння [22]:

$$\Lambda_b = \frac{3}{4\pi S_c} \iint |\vec{r} - \vec{r}_b| \cos^2 \theta d\Omega dS_c, \quad (4)$$

де $d\Omega = dS_b \cos \theta_1 |\vec{r} - \vec{r}_b|^{-2}$; S_c – площа поперечного перетину, перпендикулярного градієнту температури; dS_c – елемент цієї площини; dS_b – елемент поверхні кристала (елемент міжзеренної границі). Обчислення інтеграла в (4) для кристала, форма якого близька до сфери діаметром d , дає формулу для довжини вільного пробігу $\Lambda_b = 4d/\pi$. Відповідний час релаксації розсіяння фононів на міжзеренних границях

$$\tau_B^{-1} = \frac{v}{1,27d}. \quad (5)$$

Вираз для часу релаксації нормальних процесів має вигляд [22]

$$\tau_N^{-1} = BT^3 \omega, \quad (6)$$

де B – деяка стала. У разі, коли ґратка алмазу має лише домішки ізоотопу вуглецю ^{13}C , в [23, 24] запропоновано вирази для часів релаксації резистивних і нормальних процесів розсіяння фононів (5) і (6) в алмазній ґратці ($\theta_D = 1900^\circ\text{K}$, $v = 1,31 \cdot 10^4$ м/с:

$$\tau_R^{-1} = A \exp\left(-\frac{\theta_D}{bT}\right) T^2 \omega^2 + c \frac{V_0}{\pi v^3} \left(\frac{\Delta M}{2M} \right)^2 \omega^4 + \frac{v}{1,27d},$$

$$\tau_N^{-1} = B_1 [c(1-c)]^{1/2} T^3 \omega, \quad (7)$$

де $A = 3,6 \cdot 10^{-23} \text{ с/К}^2$; $B_1 = 4,4 \cdot 10^{-11} \text{ К}^{-3}$; $b = 8,36$; V_0 – об’єм елементарної комірки алмазної ґратки.

Формули (1) та (7) достатні для оцінки теплопровідності монокристала алмазу з урахуванням його розміру, температури та ізотопного складу. У відомих у літературі роботах (наприклад, [9]) застосовують спрощений метод розрахунку з використанням вище згаданої кінетичної теорії [17], а саме

$$K_d^* = \frac{1}{3} C_d v_d \Lambda_d^*, \quad (8)$$

де Λ_d^* – середня довжина вільного пробігу фонона в зерні, який залежить від розміру останнього. Відповідно до емпіричного закону Маттісена [17], Λ_d^* залежить від довжини ВПФ в монокристалі Λ_d та додаткового пробігу Λ_{add} , залежного від розміру зерен:

$$\frac{1}{\Lambda_d^*} = \frac{1}{\Lambda_d} + \frac{1}{\Lambda_{\text{add}}}. \quad (9)$$

Звідси знаходимо

$$\Lambda_d^* = \frac{\Lambda_d \Lambda_{\text{add}}}{\Lambda_d + \Lambda_{\text{add}}}. \quad (10)$$

У припущенні, що акустична швидкість та теплоємність не залежать від розміру зерна, підстановка (10) в (8) дає вираз для внутрішньозеренної теплопровідності

$$K_d^* = \frac{1}{3} C_d v_d \Lambda_d \frac{\Lambda_{\text{add}}}{\Lambda_d + \Lambda_{\text{add}}} = \frac{K_d}{1 + \Lambda_d / \Lambda_{\text{add}}}, \quad (11)$$

де K_d – теплопровідність монокристала. Отже, внутрішньозеренна теплопровідність K_d^* є функцією теплопровідності монокристала K_d і Λ_d , а також Λ_{add} . Для конкретного матеріалу за фіксованої температури K_d і Λ_d можна розглядати як константи, тому внутрішньозеренна теплопровідність може бути описана як функція параметра довжини дискретної фази. Природнім вибором є $\Lambda_{\text{add}} = \beta d$, де β – деяка константа, абсолютна величина якої може бути оцінена через порівняння з літературними даними чи з результатами розрахунків за формулами (1) та (7).

В табл. 1 наведено значення K_d^* алмазного монокристала, розраховані для ряду розмірів за формулою (11) для $\Lambda_d = 150 \text{ нм}$ і $\Lambda_d = 400 \text{ нм}$ як мінімального і максимального наведених в літературі значень вільного пробігу фонона в монокристалі алмазу.

Таблиця 1. Теоретична теплопровідність K_d^* алмазного монокристала

d	$\Lambda_d = 150 \text{ нм}$	$\Lambda_d = 400 \text{ нм}$	K_d^* , Вт/м·К [24]
2	29	11	11
5	70	27	26
10	137	53	50
50	500	244	185

Як видно з таблиці, розрахунок за формулою (11) дає близькі до літературних значення за $\Lambda_d = 400$ нм і $\beta = 1$, що доводить коректність вибраних значень. Разом з тим, використання формул (1) та (7) є більш доцільним, оскільки дозволяє врахувати, крім розмірного ефекту, вплив температури та ізотопного складу монокристала на ефективну теплопровідність алмазних нанополікристалів та нанокompatитів.

ЕФЕКТИВНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ НАНОПОЛІКРИСТАЛА

Характерною рисою структури наноструктурованих матеріалів є велика питома поверхня міжзеренних границь [25]. Ці границі є перешкодою для передачі тепла, тому теплопровідність полікристалічного матеріалів очікувано менша за теплопровідність монокристала і є складною функцією розміру частинок [26]. Дослідженню ефективної теплопровідності нанополікристалічних матеріалів присвячено ряд публікацій, зокрема [26–34]. Так, в [26, 27] в наближенні схеми ефективного середовища одержано формулу для теплопровідності K^* ізотропного полікристала за наявності міжзеренного термічного опору

$$K^* = \frac{K_d}{1 + RK_d/d}, \quad (12)$$

де K_d – теплопровідність монокристала; R – термічний опір міжфазної границі відповідно до моделі Капіци; d – середній розмір зерна.

Рівняння (12) є загальновживаним для прогнозування K^* нанокристалічних матеріалів [6, 27, 29, 30–34]. Втім, розраховані за (12) значення K^* зазвичай значно перевищують дослідні дані та результати імітаційного моделювання [6, 29, 33]. Поясненням цієї невідповідності є залежність процесу міжзеренного теплопереносу від розміру зерна [33]. Справа в тому, що зменшення розміру зерна має наслідком скорочення середньої довжини ВПФ внаслідок збільшення розсіювання фононів на міжзеренних границях. На підставі аналізу розмірного ефекту [4, 11, 35, 36] в [35, 36] запропоновано формулу для теплопровідності нанокристалічних матеріалів

$$K^* = \frac{K_d^*}{1 + RK_d^*/d}, \quad (13)$$

де K_d^* – внутрішньозеренна теплопровідність. У цій теоретичній моделі на провідність нанокристалічних матеріалів впливає не тільки термічний опір Капіци і питома міжзеренна поверхня, але й власне розмір зерен. Врахування вказаного фактора узгоджує розрахункові й дослідні дані [35, 37, 38]. Об'єднання рівнянь (13) і (11) дає загальний вираз для ефективної теплопровідності K^* нанополікристалічного матеріалу

$$K^* = \frac{K_d/(1 + \Lambda_d/\beta d)}{1 + R[K_d/(1 + \Lambda_d/\beta d)]/d}. \quad (14)$$

Наведемо деякі результати порівняння одержаної теоретичної оцінки з відомими в літературі даними для алмазних нанополікристалів. Зазначимо, що більшість цих даних отримано для алмазних плівок, технологія нанесення яких зумовлює формування нанокристалічної структури. Штрих-пунктирна горизонтальна пряма на рис. 1 відповідає теплопровідності монокристала типу 2А, дискретні символи представляють дослідні дані [5, 7, 40–48], а також результати комп'ютерного моделювання [6, 9]. Попри неминучий розкид,

взяті з різних джерел дані очікувано демонструють тенденцію стрімкого падіння теплопровідності нанополікристалічного алмазу у міру зменшення розміру кристалів.

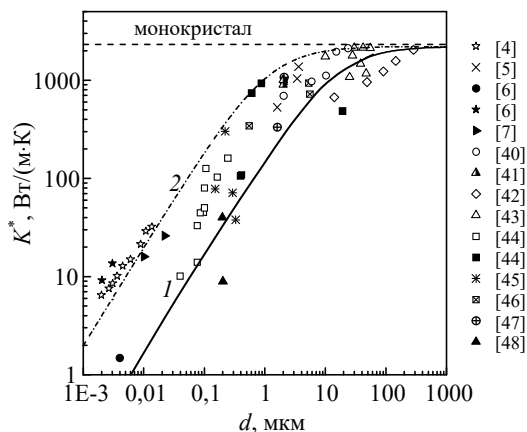


Рис. 1. Теплопровідність нанополікристалічного алмазу в залежності від розміру зерна: суцільна (1) і штрих-пунктирна (2) криві – розрахунок за формулою (14) для $K_i = 325$ і 4600 МВт/(м²·К) відповідно; дослідні дані [4–7, 40–48] показано дискретними символами.

Для розрахунків взято значення $K_d = 2200$ Вт/(м·К) [39] і $\Lambda_d = 150$ нм [10]. Має місце невизначеність стосовно міжзеренного контактного термічного опору/провідності алмазу. Відповідно до [28], значення контактної теплопровідності більшості гетерофазних границь лежить у діапазоні 20–200 МВт/(м²·К), літературні дані дають оцінку теплопровідності $K_i = 1/R$ міжзеренних границь в полікристалічному алмазі від 325 до 4600 МВт/(м²·К) [6]. На рис. 1 суцільна крива 1 ($K_i = 3,25 \cdot 10^8$ Вт/(м²·К)) і штрих-пунктирна крива 2 ($K_i = 4,9 \cdot 10^9$ Вт/(м²·К)) показують розмірну залежність теплопровідності полікристалічного алмазу, розраховану за формулою (14). Ці криві, по суті, є нижньою і верхньою оцінками наведених дослідних даних для проміжних значень K_i , прогнозована теплопровідність полікристала лежить між цими кривими. За умови наявності уточненого значення K_i точність прогнозування за формулою (14) є задовільною.

ЕФЕКТИВНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ НАНОКОМПОЗИТА

Розвинутий теоретичний підхід також можна застосувати для оцінки теплопровідності алмазовмісних наноккомпозитів. В [49] розглянуто періодичну структурну модель алмазовмісного композита, елементарною структурною коміркою якої є куб зі стороною a , який містить одне сферичне включення діаметром d . Об'ємний вміст включень дорівнює $c = \frac{\pi}{6} (d/a)^3$, іншим структурним параметром є об'ємна щільність включень $n = a^{-3}$.

У [50, 51] одержано оцінку ефективної теплопровідності композита, який містить неперервну фазу (зв'язку) провідністю K_m і сферичні включення діаметром d і провідністю K_d . Для об'ємного вмісту включень c і теплопровідності міжфазної поверхні K_i теплопровідність K^* композита дорівнює [50]

$$K^* = K_m \frac{2c(K_r - K_b - 1) + K_r + 2K_b + 2}{c(1 - K_r + K_b) + K_r + 2K_b + 2}, \quad (15)$$

де $K_r = K_d/K_m$ і $K_b = 2K_d/(K_r d)$. Формула (15) враховує наявність термічного опору на поверхні розділу фаз, зумовленого розсіянням фононів під час її проходження і є загальнозживаною для прогнозування теплопровідності композитів матричного типу, зокрема алмазовмісних (наприклад, [49, 52, 53]). Як було показано вище, іншим важливим чинником, який впливає на теплопровідність матеріалу з наноструктурою, є зумовлене розміром нанокристалів зменшення середньої довжини ВПФ.

Теплопровідність матричної фази є функцією довжини ВПФ та характерного розміру, який враховує щільність упаковки наночастинок. Визначення характерного розміру для матричної фази не є очевидним. Оскільки питома міжфазна поверхня є провідним чинником ефективної теплопровідності, авторами було запропоновано формувати масштаб довжини за цим параметром. Питома міжфазна поверхня для сферичних часток дорівнює

$$s = \pi d^2 / a^3 = 6c / d, \quad (16)$$

де c – об’ємний вміст нановключень; a – визначений вище розмір структурної комірки. Ефективна площа зіткнень для фонона та сферичної наночастинок становить $\pi d^2/4$; отже, на шляху довжиною L фонон зустрінє $N = \pi d^2 L n/4$ включень. Довжина ВПФ – це пройдена фононом відстань, поділена на кількість зіткнень:

$$\Lambda_{coll} = \frac{4L}{n\pi d^2 L} = \frac{4}{s}. \quad (17)$$

Застосування емпіричного закону Маттісена дає ефективне значення Λ_m^* довжини ВПФ матричної фази

$$\frac{1}{\Lambda_m^*} = \frac{1}{\Lambda_m} + \frac{1}{\Lambda_{coll}} = \frac{1}{\Lambda_m} + \frac{s}{4}, \quad (18)$$

де Λ_m – довжина ВПФ однорідного ($c = 0$) матричного матеріалу. Підстановка (18) в (8) дає вираз для ефективної теплопровідності матричної фази.

Розгляд теплопереносу у включенні є цілком аналогічним. У разі дифузійного розсіяння довжина ВПФ у включенні є функцією довжини ВПФ матеріалу включення і параметра розміру дискретної фази. Вищезгаданий закон Маттісена дає ефективне значення Λ_d^* ВПФ включення:

$$\frac{1}{\Lambda_d^*} = \frac{1}{\Lambda_d} + \frac{1}{\beta d}, \quad (19)$$

де Λ_d – довжина ВПФ матеріалу включення. Рівняння (19) разом з (8) визначають ефективну теплопровідність матеріалу дискретної фази.

Щодо теплопровідності міжфазної поверхні K_p , то для її теоретичної оцінки можна використати акустичну або дифузійну моделі ([28, 54]). Втім, такі оцінки придатні переважно для високовпорядкованих структур типу суперґраток чи наноплівки, вирощених за контрольованих умов. Теплопровідність міжзеренних та міжфазних границь в матеріалах, одержаних методами порошкової металургії, суттєво залежить від технологічних параметрів та ступеню завершеності процесу консолідації. Тому зазвичай K_i визначають за допомогою розв’язання оберненої задачі з використанням дослідних даних щодо теплопровідності зразка конкретного матеріалу [52].

Отже, після врахування ефекту довжини ВПФ в матричній та дискретній фазах композита отримуємо формулу

$$K^* = K_m^* \frac{2c(K_r^* - K_b^* - 1) + K_r^* + 2K_b^* + 2}{c(1 - K_r^* + K_b^*) + K_r^* + 2K_b^* + 2}, \quad (20)$$

де $K_r^* = K_d^* / K_m^*$ і $K_b^* = 2K_d^* / (K_l d)$. Тут K_m^* і K_d^* визначено як

$$\begin{aligned} K_m^* &= K_m \Lambda_m^* / \Lambda_m = K_m (1 + s \Lambda_m / 4)^{-1}; \\ K_d^* &= K_d \Lambda_d^* / \Lambda_d = K_d (1 + \Lambda_d / \beta d)^{-1}. \end{aligned} \quad (21)$$

З рівнянь видно, що зменшення розміру включень (і, відповідно, збільшення питомої площі міжфазної поверхні) призводить до зменшення теплопровідності фаз композита і, як наслідок, ефективної теплопровідності композита. Крім того, зростання міжфазної поверхні збільшує вклад контактної опору, що є особливо відчутним для композитів з високопровідною (наприклад, алмазною) дискретною фазою.

Як приклад застосування формули (20) розглянемо нанокompозит з наночастинками кремнію (Si) в германієвій (Ge) матриці. В [9, 55] таку систему досліджували з використанням методу Монте-Карло. Взяті для розрахунків властивості фаз нанокompозита наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Властивості фаз композита Ge–Si [9]

Матеріал	Теплопровідність, Вт/(м·К)	Теплоємність, Дж/(м ³ ·К)	Групова швидкість фононів, м/с	Довжина ВПФ, нм
Si	150	0,93·10 ⁶	1804	268
Ge	51,7	0,87·10 ⁶	1042	171

На рис. 2 показано залежність ефективної теплопровідності нанокompозита від об'ємного вмісту і розміру включень. Штрих-пунктирні криві 1–3 відповідають формулі (15) для включень розміром 10, 50 і 200 нм, суцільні криві 4–6 – прогноз моделі (20), яка враховує вплив розсіювання фононів в фазах нанокompозита. Тут і надалі дискретні символи представляють дані [9], одер-

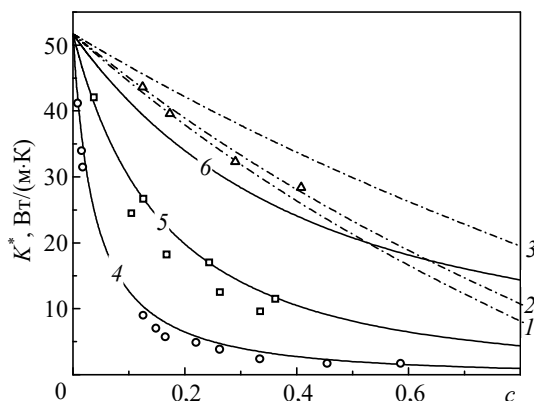


Рис. 2. Ефективна теплопровідність K^* нанокompозита Ge–Si як функція об'ємного вмісту включень c (ефект розсіювання фононів у фазах): дискретні символи – дані [9] для включень розміром 10 (○), 50 (□) і 200 (Δ) нм; штрих-пунктирні криві 1–3 відповідають формулі (15), суцільні криві 4–6 – формулі (20) для включень розміром 10, 50 і 200 нм відповідно.

жані методом Монте-Карло для включень розміром 10, 50 і 200 нм. Як показує порівняння, формула (15) є непридатною для прогнозування теплопровідності нанокompозита, тоді як модель (20) цілком задовільно корелює з даними прямого обчислювального експерименту.

Дані на рис. 3 ілюструють важливість врахування розсіяння фононів на міжфазній границі. Тут штрих-пунктирні криві – результат розрахунку за формулою (20) за умови відсутності міжфазного термічного опору. Видно, що за малого об'ємного вмісту включень вплив контактного опору є незначним, тому ці криві близькі до відповідних суцільних кривих, які представляють повний розв'язок. У разі збільшення об'ємного вмісту різниця між ними суттєво зростає, що доводить важливість врахування впливу як об'ємного, так і поверхневого розсіяння фононів на ефективну теплопровідність нанокompозита.

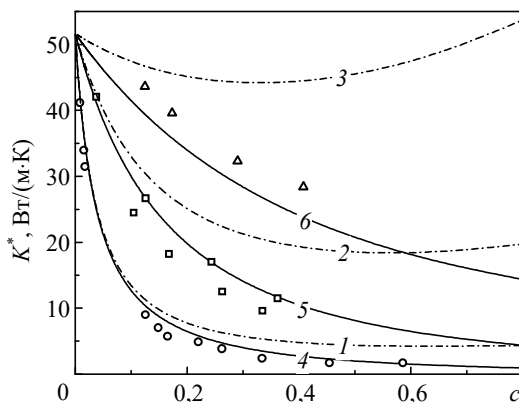


Рис. 3. Ефективна теплопровідність нанокompозита Ge-Si як функція об'ємного вмісту включень c (ефект розсіяння фононів на міжфазній границі): символи і позначення кривих такі, як на рис. 2.

На рис. 4 та 5 подано ті ж дані, що і на рис. 2 та 3, але цього разу в залежності від питомої площі міжфазної поверхні. Добре видно, що дані для композитів з включеннями різного розміру є близькими, тобто параметр s дійсно є провідним фактором, який визначає теплофізичні властивості нанокompозита. Наведені результати ілюструють принципову різницю між теплопровідністю макро- і нанокompозитів. У макрорівневих композитах міжфазний

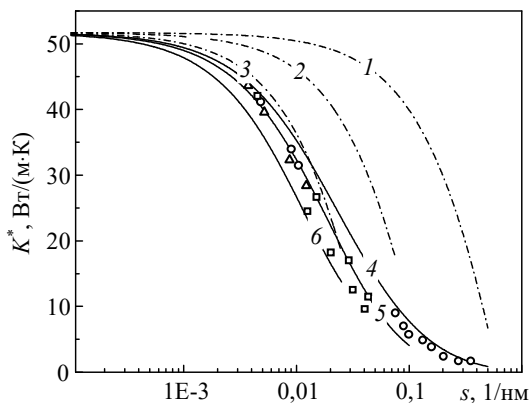


Рис. 4. Ефективна теплопровідність нанокompозита Ge-Si як функція питомої площі міжфазної поверхні s (ефект розсіяння фононів у фазах): символи і позначення кривих такі, як на рис. 2.

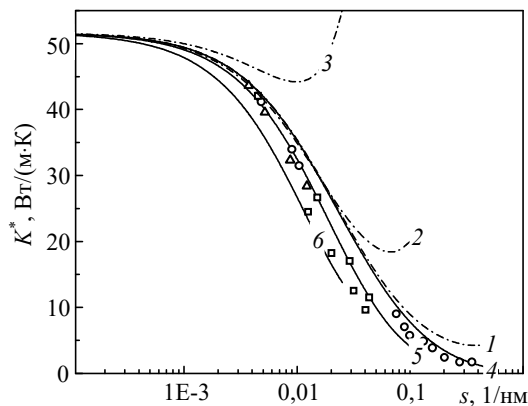


Рис. 5. Ефективна теплопровідність нанокompозита Ge–Si як функція питомої площі міжфазної поверхні s (ефект розсіювання фононів на міжфазній границі): символи і позначення кривих такі, як на рис. 2.

термічний опір є незначним і ефективну теплопровідність визначає переважно теплопровідність матриці і включень, а також об'ємний вміст останніх. Ефективна теплопровідність нанокompозита, навпаки, суттєво залежить від питомої площі міжфазної поверхні, а включення переважно виконують функцію розсіювання фононів через збільшення міжфазного опору та зменшення теплопровідності матриці.

ВИСНОВКИ

Проведений огляд та порівняльний аналіз наявних підходів, методів і результатів дослідження теплопровідності наноструктурованих твердих тіл свідчить про відсутність на даний час комплексного підходу до прогнозування ефективної теплопровідності нанополікристалів і нанокompозитів з недоскональними міжзеренними границями з урахуванням ізотопного складу, розміру кристалів, термічного опору границь розділу і температури. Роботи з розвитку відповідних теоретичних моделей перебувають на початковому етапі.

Розвинуті в даній роботі мікромеханічні моделі теплопереносу в алмазних нанополікристалах і нанокompозитах враховують зумовлений розсіюванням фононів на міжфазних та міжзеренних границях розмірний ефект, а також вплив на ефективну теплопровідність температури та ізотопного складу алмазних монокристалів. Підґрунтям цих моделей є сучасні уявлення про фізичні механізми ґраткового теплопереносу в ковалентних кристалах та розсіювання фононів на структурних дефектах. Розвинутий підхід окреслює коло параметрів, які визначають теплоперенос на нанорівні, та забезпечує простий метод оцінки теплофізичних властивостей наноструктурованих матеріалів. Одержані формули для ефективної теплопровідності задовільно корелюють з дослідними даними та результатами моделювання методами молекулярної динаміки. Це доводить адекватність моделей та їхню застосовність до прогнозування теплопровідності реальних (зокрема, алмазовмісних) нанополікристалів і нанокompозитів.

ФІНАНСУВАННЯ

Роботу виконано за підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проєкту “Розбудова центру колективного користування ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України як науково-інструментальної бази для створення

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

V. I. Kushch, O. P. Podoba, S. V. Shmechera, O. O. Bochecka
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Effect of isotopic content, crystal size, intergranular thermal
resistance, and temperature on thermal conductivity
of diamond nanopolycrystals and nanocomposites

A review and comparative analysis of existing approaches, methods and results of studying the thermal conductivity of nanostructured solids have been conducted. Theoretical models have been developed to predict the effective thermal conductivity of nanopolycrystals and nanocomposites with imperfect grain boundaries, taking into account the isotopic composition, crystal size, thermal resistance of interfaces and temperature. These models are based on advanced knowledge of the physical mechanisms of lattice heat transfer in covalent crystals and phonon scattering on structural defects. The developed theory provides a simple method for estimating the thermal conductivity of nanocomposites and provides an understanding of the parameters that determine thermal conductivity at the nano level. Comparison with experimental data indicates the adequacy of the model and its applicability to predicting the thermal conductivity of real (in particular, diamond-containing) nanopolycrystals and nanocomposites.

Keywords: diamond, nanopolycrystal, nanocomposite, grain boundary, thermal conductivity, theoretical model.

1. Williams O.A. Nanocrystalline diamond. *Diam. Relat. Mater.* 2011. Vol. 20. P. 621–640.
2. Bakshi S.R., Lahiri D., Agarwal A. Carbon nanotube reinforced metal matrix composites – A review. *Int. Mater. Rev.* 2010. Vol. 55. P. 41–64.
3. Ordonez-Miranda J., Yang R., Alvarado-Gil J.J. On the thermal conductivity of particulate nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98, art. 233111.
4. Dong H., Wen B., Melnik R. Relative importance of grain boundaries and size effects in thermal conductivity of nanocrystalline materials. *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4, art. 7037.
5. Philip J., Hess P., Feygelson T., Butler J.E., Chattopadhyay S., Chen K.H., Chen L.C. Elastic, mechanical, and thermal properties of nanocrystalline diamond films. *J. Appl. Phys.* 2003. Vol. 93. P. 2164–2171.
6. Angadi M.A., Watanabe T., Bodapati A., Xiao X., Auciello O., Carlisle J.A., Eastman J.A., Keblinski P., Schelling P.K., Phillpot S.R. Thermal transport and grain boundary conductance in ultrananocrystalline diamond thin films. *J. Appl. Phys.* 2006. Vol. 99, art. 114301.
7. Liu W.L., Shamsa M., Calizo I., Balandin A.A., Ralchenko V., Popovich A., Saveliev A. Thermal conduction in nanocrystalline diamond films: Effects of the grain boundary scattering and nitrogen doping. *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89, art. 171915.
8. Nan C.-W., Birringer R., Clarke D. R., Gleiter H. Effective thermal conductivity of particulate composites with interfacial thermal resistance. *J. Appl. Phys.* 1997. Vol. 81. P. 6692–6699.
9. Minnich A., Chen G. Modified effective medium formulation for the thermal conductivity of nanocomposites. *Appl. Phys. Lett.* 2007. Vol. 91, art. 073105..
10. Watanabe T., Ni B., Phillpot S.R., Schelling P.K., Keblinski P. Thermal conductance across grain boundaries in diamond from molecular dynamics simulation. *J. Appl. Phys.* 2007. Vol. 102, art. 063503.
11. Ju S., Liang X. Thermal conductivity of nanocrystalline silicon by direct molecular dynamics simulation. *J. Appl. Phys.* 2012. Vol. 112, art. 064305.
12. Klemens P. G. Theory of the A-plane thermal conductivity of graphite. *J. Wide Bandgap Mater.* 2000. Vol. 7. P. 332–339.

13. Pierson H.O. Handbook of Carbon, Graphite, Diamonds and Fullerenes: Processing, Properties and Applications. Park Ridge, New Jersey, USA: Noyes Publications, 2010.
14. Balandin A.A. Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials. *Nat. Mater.* 2011. Vol. 10. P. 569–581.
15. Callaway J. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures. *Phys. Rev.* 1959. Vol. 113. P. 1046–1051.
16. Parrott J. E., Stuckes A.D. Thermal Conductivity of Solids. New York, USA: Methuen, 1975.
17. Wang Z., Alaniz J. E., Jang W., Garay J. E., Dames C. Thermal conductivity of nanocrystalline silicon: Importance of grain size and frequency-dependent mean free paths. *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. P. 2206–2213.
18. Huberman M., Overhauser A. Electronic Kapitza conductance at a diamond-Pb interface. *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 50. P. 2865–2873.
19. Ziman, J.M. Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids. New York, USA: Oxford University Press, 2001.
20. Balandin A., Wang K.L. Significant decrease of the lattice thermal conductivity due to phonon confinement in a free-standing semiconductor quantum well. *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. P. 1544–1549.
21. Берман П. Теплопроводность твердых тел. Москва: Мир, 1979.
22. Callaway J. Low temperature lattice thermal conductivity. *Phys. Rev.* 1961. Vol. 122. P. 787–182.
23. Ositinskaja T.D., Podoba A.P., Schmegeera S.V. Influence of isotopic content on diamond thermal conductivity. *Diam. Relat. Mater.* 1993. Vol. 2. P. 1500–1505.
24. Novikov N. V., Podoba A. P., Schmegeera S. V. et al. Influence of point defects on the thermal conductivity of diamond single crystals: state of the art. *Diam. Relat. Mater.* 1999. Vol. 8. P. 1602–1606.
25. Meyers M.A., Mishra A., Benson D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.* 2006. Vol. 51. P. 427–556.
26. Nan C.-W., Birringer R. Determining the Kapitza resistance and the thermal conductivity of polycrystals: A simple model. *Phys. Rev. B* 1998. Vol. 57. P. 8264–8268.
27. Yang H.-S., Bai G.-R., Thompson L., Eastman J. Interfacial thermal resistance in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. *Acta Mater.* 2002. Vol. 50. P. 2309–2317.
28. Cahill D.G., Ford W.K., Goodson K.E., Mahan G.D., Majumdar A., Maris H.J., Merlin R., Phillpot S.R. Nanoscale thermal transport. *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 93. P. 793–818.
29. Millett P.C., Wolf D., Desai T., Rokkam S., El-Azab A. Phase-field simulation of thermal conductivity in porous polycrystalline microstructures. *J. Appl. Phys.* 2008. Vol. 104, art. 03351.
30. Yang H.-S., Eastman J., Thompson L., Bai G. Grain-size-dependent thermal transport properties in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia. *Acta Mat.* 2002. Vol. 50. P. 2309–2317.
31. Shukla P., Watanabe T., Nino J., Tulenko J., Phillpot S. Thermal transport properties of MgO and Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore by molecular dynamics simulation. *J. Nucl. Mater.* 2008. Vol. 380. P. 1–7.
32. Lawson J.W., Daw M.S., Squire T.H., Bauschlicher C.W. Computational modeling of grain boundaries in ZrB₂: Implications for lattice thermal conductivity. *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. Vol. 95. P. 3971–3978.
33. Crocombette J.-P., Gelebart L. Multiscale modeling of the thermal conductivity of polycrystalline silicon carbide. *J. Appl. Phys.* 2009. Vol. 106, art. 083520.
34. Aubry S., Kimmer C. J., Skye A., Schelling, P. K. Comparison of theoretical and simulation-based predictions of grain-boundary Kapitza conductance in silicon. *Phys. Rev. B.* 2008. Vol. 78, art. 064112.
35. Maldovan M. Thermal energy transport model for macro-to-nanograin polycrystalline semiconductors. *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 110, art. 114310.
36. Bagri A., Kim S.-P., Ruoff R.S., Shenoy V.B. Thermal transport across twin grain boundaries in polycrystalline graphene from nonequilibrium molecular dynamics simulations. *Nano Lett.* 2011. Vol. 11. P. 3917–3921.
37. Bux S.K., Blair R.G., Gogna P.K., Lee H., Chen G., Dresselhaus M.S., Kaner R.B., Fleurial J.-P. Nanostructured bulk silicon as an effective thermoelectric materials. *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. P. 2445–2452.

38. Wang X. Unique feature of thermal transport in nanoscale and nanostructure materials. In: *Experimental Micro/Nanoscale Thermal Transport*. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2012.
39. Field J.E. *The Properties of Diamond*. London: Academic Press, 1979.
40. Graebner J.E., Jin S., Kammlott G.W., Herb J.A., Gardinier C.F. Unusually high thermal conductivity in diamond films. *Appl. Phys. Lett.* 1992. Vol. 60. P. 1576–1578.
41. Morelli D.T., Beetz C.P., Perry T.A. Thermal conductivity of synthetic diamond films. *J. Appl. Phys.* 1988. Vol. 64. P. 3063–3068.
42. Graebner J.E., Jin S., Herb J.A., Gardinier C.F. Local thermal conductivity in chemical-vapor-deposited diamond. *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 76. P. 1552–1556.
43. Graebner J.E., Reiss M.E., Seibles L., Hartnett T.M., Miller R.P., Robinson C.J. Phonon scattering in chemical-vapor-deposited diamond. *Phys. Rev. B* 1994. Vol. 50. P. 3702–3713.
44. Graebner J.E., Ralchenko V.G., Smolin A.A., Obratsova E.D., Korotushenko K.G., Konov V.I., Thermal conductivity of thin diamond films grown from d.c. discharge. *Diam. Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 693–698.
45. Käding O.W., Matthias E., Zachai R., Füßer H.-J., Münzinger P. Thermal diffusivities of thin diamond films on silicon. *Diam. Relat. Mater.* 1993. Vol. 2. P. 1185–1190.
46. Käding O.W., Rösler M., Zachai R., Füßer H.-J., Matthias E. Lateral thermal diffusivity of epitaxial diamond films. *Diam. Relat. Mater.* 1994. Vol. 3. P. 1178–1182.
47. Goodson K.E., Käding O.W., Zachai R. Thermal resistances at the boundaries of CVD diamond layers in electronic systems. *ASME-Publications-HTD*. 1994. Vol. 292. P. 83–94.
48. Fournier D., Plamann K. Thermal measurements on diamond and related materials. *Diam. Relat. Mater.* 1995. Vol. 4. P. 809–819.
49. Shmegeera R.S., Podoba Ya.O., Kushch V.I., Belyaev A.S. Effect of the contact conductivity of the diamond–metal binder interface on the thermal conductivity of diamond-containing composites. *J. Superhard Mater.* 2015. Vol. 37, no. 4. P. 242–252.
50. Hasselman D.P.H., Johnson L.F. Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance. *J. Compos. Mater.* 1987. Vol. 21. P. 508–515.
51. Benveniste Y. Effective thermal conductivity of composites with a thermal contact resistance between the constituents: Nondilute case. *J. Appl. Phys.* 1987. Vol. 61. P. 2840–2843.
52. Monachon C., Weber L., Dames C. Thermal boundary conductance: a materials science perspective. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2016. Vol. 46. P. 433–463.
53. Kidalov S.V., Shakhov F.M. Thermal conductivity of diamond composites. *Mater.* 2009. Vol. 2. P. 2467–2495.
54. Chen G. Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices. *Phys. Rev. B* 1998. Vol. 57, art. 14958.
55. Huang C.-L., Qian X., Yang R.-G. Influence of nanoparticle size distribution on the thermal conductivity of particulate nanocomposites. *EPL*. 2017. Vol. 117, art. 24001.

Надійшла до редакції 13.02.25

Після доопрацювання 13.02.25

Прийнята до опублікування 19.02.25