

## Перенос теплоты в наноструктурах

© В.И. Хвесюк

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

*Дан краткий обзор наиболее важных особенностей переноса теплоты в различных наноструктурах. Приведены примеры формирования материалов с заданными свойствами.*

**Ключевые слова:** *теплопроводность, фононы, сопротивление Капицы, нанотехнологии, наноструктуры.*

**Введение.** Хорошо известно, что использование нанотехнологий в различных областях науки и техники открывает принципиально новые возможности, которые еще недавно невозможно было представить. Это связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, свойства наноструктур уникальны: для них характерны рекордные значения теплопроводности, электрической проводимости, модуля Юнга и др. Во-вторых, развитие нанотехнологий позволяет создавать материалы с заданными свойствами, формируя специальным образом принципиально новые, недоступные до недавнего времени структуры вещества из отдельных наноэлементов. Например, многослойные наноструктуры могут быть сформированы из пленок или монослоев различных веществ, содержащих изолирующие, проводящие, магнитные, возможно, сверхпроводящие слои. Поскольку набор материалов исключительно разнообразен, свойства таких структур могут изменяться в очень широком диапазоне, одновременное существование которых в одном образце раньше невозможно было представить [1].

Перспективы развития наноинженерии определяются, в частности, решением проблем переноса теплоты в наносистемах. От их решения напрямую зависят значения параметров, характеризующих эффективность разрабатываемых устройств.

Особенности обсуждаемых проблем связаны, во-первых, с тем, что механизмы переноса теплоты в наноструктурах существенно отличаются от хорошо изученных для массивных тел, поэтому необходимо развитие принципиально новых методов исследования. Во-вторых, наноструктуры очень разнообразны, и каждая из них требует тщательного специального изучения.

В настоящее время главными являются следующие направления исследований по данной проблеме:

- 1) изучение теплофизических свойств наноструктур;
- 2) решение проблем обеспечения требуемого теплового состояния разрабатываемых технических устройств;
- 3) разработка методов расчета тепловых режимов различных наноструктур.

Первые два направления очень интенсивно развиваются в США, Китае, Юго-Восточной Азии, Европе. Развитие третьего направления находится в начальной стадии. Постановка этой проблемы сформулирована сотрудниками МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Возможности инноваций в данной области основаны на знании структуры вещества и взаимодействий частиц в нем на уровнях межатомных расстояний, нано- и микрометровых масштабов. Теоретическими основами переноса теплоты в наноструктурах являются статистическая термодинамика и кинетическая теория.

Современные исследования переноса теплоты в наноструктурах ориентированы на полупроводниковые устройства, поэтому абсолютное большинство работ изучает перенос теплоты фононами. Электронный перенос теплоты характерен для металлов.

Фонон — это квазичастица, представляющая собой согласованные колебания некоторого количества атомов (молекул). Волновые свойства фононов зависят от частоты  $\omega$  и длины волны  $\lambda$ . Механические свойства фонона определяются соотношениями де Бройля: квазиимпульс  $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ , где  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$  — волновой вектор; энергия  $E = \hbar\omega$ , где  $\hbar$  — постоянная Планка;  $\omega$  — частота фонона.

С позиции переноса теплоты массивные тела характеризуются тем, что их размеры во всех трех измерениях значительно больше длины свободного пробега частиц внутри вещества. При выполнении этих условий справедливы закон Фурье и уравнение теплопроводности. Для наноструктур существуют частные случаи, в которых условия малости длин свободного пробега выполняются, но не для всех трех измерений. Это, например, большие листы графена и нанопленок, для которых данные условия выполняются только в двух измерениях. Это и ленточная структура графена, а также нанотрубки и нанонити в тех случаях, когда их длина много больше длины свободного пробега частиц. При выполнении этих условий уравнение теплопроводности применимо для расчетов распространения теплоты в наноструктурах в двух или одном измерении. В остальных случаях для расчета переноса необходимо развивать другие методы.

**Теплопроводность массивных твердых тел.** Внутренняя энергия твердых тел определяется энергией колебаний решетки. Перенос теплоты в диэлектриках и полупроводниках осуществляется фононами. Длины волн и частоты фононов, распространяющихся в твердом теле,

ограничены расстоянием  $a$  между атомами. Длина волны  $\lambda$  не может быть меньше расстояния между атомами, поэтому частота ограничена максимальным значением  $\omega_{\max}$ . Этой величиной определяется важная теплофизическая характеристика — температура Дебая:

$$\theta_D = \hbar\omega_{\max} / k_B,$$

$k_B$  — постоянная Больцмана. Обычно зависимости теплофизических свойств от температуры различны при  $T < \theta_D$  и  $T > \theta_D$ .

Теплопроводность фононного газа

$$k = \frac{1}{3} \sum_j \int_0^{\omega_{\max}} C(\omega) u_{sj}(\omega) l(\omega) d\omega,$$

где  $C(\omega)$  — теплоемкость твердого тела;  $u_{sj}(\omega)$  — скорость звука для волны, поляризованной вдоль направления  $j$ ;  $l(\omega)$  — длина пробега фононов. Здесь суммирование проводится по различным поляризациям волн.

При низких температурах  $T < \theta_D$  длина пробега фононов и скорость звука не зависят от температуры. Теплоемкость пропорциональна кубу температуры, поэтому такова же зависимость теплопроводности:  $k \approx T^3$ . В области  $T < \theta_D$  тепловое сопротивление определяется столкновениями фононов с дефектами решетки и примесями. В области  $T > \theta_D$  тепловое сопротивление определяется столкновениями фононов друг с другом. Теплопроводность массивных тел в области высоких температур  $k \approx T^{-1}$ . Следует отметить, что зависимость теплопроводности от температуры наноструктур в ряде случаев оказывается весьма похожей на описанную картину.

**Особенности переноса теплоты в наноструктурах.** Рассмотрим особенности переноса теплоты в наноструктурах.

1. *Баллистическая теплопроводность.* В массивных образцах выполняется условие малости длины свободного пробега  $l$  по сравнению с характерными размерами образца  $L$ . Обратное условие  $l \gg L$  соответствует баллистической теплопроводности, когда реализуется бесстолкновительный перенос теплоты, реализуемый в наноструктурах. Термическое сопротивление образцов в этих случаях равняется нулю.

2. *Контактное тепловое сопротивление.* Хорошо известный эффект — контактное тепловое сопротивление, открытое Капицей [2]. При изучении переноса теплоты в наноструктурах оно обычно приобретает первостепенное значение.

3. *Рассеяние частиц на границах наноструктур.* Характерный пример важности учета столкновений фононов с границами — нанонити, диаметр которых значительно меньше длины свободного пробега фононов [3]. В этом случае главный вопрос — характер рассеяния на границе: зеркальный или диффузный. В первом случае длина пробега до диффузного рассеяния такая же, как в массивных телах. Если рассеяние на границе диффузное, то длина свободного пробега сопоставима с диаметром проволоки. Опыт показывает, что необходимо учитывать оба типа рассеяния фононов на границе.

4. *Квантово-размерные структуры* [3, 4]. В этом случае длина волны фононов сравнима с размерами нанобъекта. Пример — нанопленка. В таких условиях могут существовать только фононы, перпендикулярная составляющая длин волн которых удовлетворяет условию: отношение толщины пленки к длине полуволны фонона — целое число. Интересно, что в такого рода случаях равновесное распределение фононов по уровню энергии отличается от общепринятого распределения Бозе — Эйнштейна. В этих условиях необходимо учитывать два эффекта: 1) уменьшение плотности фононов; 2) изменение уравнений дисперсии фононов и связанное с этим уменьшение скорости звука [3, 4].

**Поликристаллическая структура твердого тела с гранулами порядка нанометров и микрометров.** Рассматриваются массивные поликристаллические образцы. Главными механизмами теплопроводности в нанокристаллических материалах являются пористость и рассеяние фононов на границах гранул. Было выполнено исследование [5], в котором удалось использовать образцы, свободные от пористости и атомарных примесей, т. е. обеспечены условия, когда рассеяние фононов осуществлялось практически только на границах гранул. Было показано, что в области низких температур теплопроводность пропорциональна  $T^2$ . Это отличается от температурной зависимости теплопроводности в массивных образцах, тонких пленках и нанопроволоке, где реализуется зависимость  $T^3$ . В результате теплопроводность существенно уменьшается по сравнению с теплопроводностью обычных массивных образцов.

Необходимо иметь в виду, что гранулы таких масштабов рассеивают, главным образом, длинноволновые фононы и не влияют на рассеяние коротковолновых фононов.

**Теплопроводность графена.** Графен представляет собой однослойную двумерную углеродную структуру, поверхность которой регулярно выложена правильными шестиугольниками со стороной 0,142 нм между атомами углерода в вершинах. Эта структура является составляющим элементом графита, где графеновые плоскости расположены на расстоянии около 0,34 нм друг от друга.

Графену присущи рекордные электрические, тепловые и механические свойства. Экспериментальные исследования показали рекордно высокую теплопроводность графена —  $4\ 840 \dots 5\ 300$  Вт/(м·К) при комнатной температуре [6]. Для сравнения: теплопроводность меди при комнатной температуре равна  $400$  Вт/(м·К). Перенос теплоты в графене осуществляется, главным образом, фононами. При макроскопических размерах листов из графена тепловой поток в нем определяется законом Фурье, поэтому важно рассчитать теплопроводность графена. Анализ выполненных работ показывает, что стандартные методы расчета теплопроводности, развитые для трехмерных решеток, при переходе к двумерным образцам требуют существенной модификации. Применение специально развитого метода — молекулярной динамики — вызывает принципиальные возражения. Результаты расчетов разных авторов различаются более чем на порядок величины [7]. Это говорит о том, что для двумерных структур необходимо развитие специальных методов расчета переноса теплоты.

При расчете переноса теплоты в микроразмерных образцах следует учитывать процессы рассеяния фононов на границах. Наноразмерные образцы требуют развития принципиально новых методов. Свойства двухслойных образцов графена существенно отличаются от свойств однослойных.

**Перенос теплоты в нанотрубках.** Рассматривается перенос теплоты в одностенных длинных нанотрубках вдоль их оси (длина трубок значительно больше длины свободного пробега фононов). Существенной особенностью нанотрубок является то, что в области низких температур их теплопроводность пропорциональна температуре [8]. Это связано с тем, что в одномерных структурах при низких температурах теплоемкость линейно зависит от температуры, а на длину свободного пробега и скорость звука температура не влияет.

Теплопроводность в направлении, параллельном оси нанотрубки, при комнатной температуре составляет  $1\ 750 \dots 5\ 800$  Вт/(м·К) [8]. Такой разброс объясняется действием различных факторов: диаметром нанотрубки, ее чистотой, керальностью, характеризующей различные расположения атомов относительно оси нанотрубки, и т. д.

Теплопроводность нанокompозитов из нанотрубок, оси которых перпендикулярны к тепловому потоку, оказывается на пять порядков ниже, чем продольная теплопроводность, составляющая  $0,02 \dots 0,07$  Вт/(м·К) [9].

**Перенос теплоты в нанонитях и нанопленках.** Нанонити рассматриваются в качестве материала для использования в квантовых проволочных транзисторах, квантовых проволочных лазерах, термоэлектрических устройствах и др. Нанопленки могут служить материалом для термоэлектрических устройств, сверхрешеток, зеркал для нанолитографии и т. п.

Для достаточно длинной нанонити справедлив закон Фурье в одном направлении — вдоль ее оси. Поэтому исследуются зависимости теплопроводности нанонити от ее диаметра и температуры. Аналогично при достаточно больших продольных размерах нанопленки закон Фурье справедлив внутри пленки в направлении вдоль ее поверхностей.

При достижении диаметра нанонити и толщины нанопленки порядка нескольких нанометров перенос теплоты фононами существенно снижается по сравнению с уровнем для массивных материалов. Это связано, во-первых, с тем, что указанные размеры становятся существенно меньше длины свободного пробега частиц, т. е. возрастает рассеяние фононов границами нанонити. Во-вторых, минимальные размеры нанонити и нанопленки становятся сравнимыми с длиной волны фононов, т. е. проявляются квантовые эффекты. В результате уменьшаются плотность фононов и скорость звука.

**Сопrotивление Капицы.** Термическое сопротивление на границах контакта двух тел (сопротивление Капицы) играет очень важную роль при решении проблем переноса теплоты в наноструктурах, так как именно эти сопротивления обычно определяют суммарные тепловые потери.

Первая теоретическая работа, которая заложила основы методов оценки этих сопротивлений, была выполнена И.М. Халатниковым [10]. Сущность модели, предложенной Халатниковым, заключается в следующем. Поверхность контакта (интерфейс) представляется как плоская бесконечно тонкая граница между двумя материалами. В соответствии со свойствами этих материалов происходит преломление или отражение фононов на границе как с одной, так и с другой стороны. Разность потоков энергии фононов от материала с более высокой температурой к материалу с меньшей температурой и обратно дает связь потока энергии и скачка температуры на интерфейсе:

$$q = \Delta T / h_K,$$

Здесь  $q$  — тепловой поток через интерфейс;  $\Delta T$  — разность температур на интерфейсе;  $h_K$  — сопротивление Капицы.

Несмотря на широкое использование этих идей, модель Халатникова сильно идеализирована и дает большую ошибку. Теория не учитывает шероховатость поверхности, возможность взаимной диффузии двух материалов, квантово-размерные эффекты, выделение энергии непосредственно на интерфейсе при рассеянии на нем фононов и т. д. В сущности, явления на поверхностях контакта двух твердых тел — предмет изучения отдельного направления науки о поверхностях, которого еще нет. Тем не менее записанное выше соотношение широко и успешно используется. В этих условиях ис-

ключительно важное значение имеют экспериментальные исследования закономерностей изменения сопротивления Капицы в зависимости от материалов, температуры, технологии получения контактов и пр. Очевидно, что в основе использования поликристаллов, многослойных структур, квантовых точек и других средств для уменьшения теплопроводности лежит явление контактного сопротивления Капицы.

В последние годы сформировалось направление исследований по обеспечению минимизации сопротивления Капицы — создание на границах между двумя материалами хорошо проводящих слоев с помощью специальных термических интерфейсных материалов (ТИМ). Эти слои служат мостами между материалами, уменьшающими сопротивление интерфейсов.

В качестве одной из составляющих таких слоев используются тонкие полимерные пленки, обеспечивающие предельно полный контакт между соседними шероховатыми поверхностями. Этим достигается максимальная площадь контакта, в то время как при отсутствии этих пленок площадь контакта невелика вследствие шероховатости поверхностей.

Другими компонентами, обеспечивающими высокую теплопроводность внутри ТИМ, являются углеродные нанотрубки, выращиваемые перпендикулярно к поверхностям соседних материалов, а также металлические и графитовые нанопорошки. Недавно в качестве такого наполнителя был использован графен [11]. В случае применения нанотрубок термические сопротивления снижаются примерно в 2 раза, графита — в 18 раз, а при использовании графена этот параметр можно уменьшить в 23 раза [11].

**Исследования переноса теплоты в наноструктурах, ведущиеся в МГТУ им. Н.Э. Баумана.** В течение ряда лет в вузе проводятся экспериментальные и теоретические исследования переноса теплоты в многослойных наноструктурах. Разработаны технологии и созданы стенды для получения многослойных наноструктур. Подобный стенд создан специально для НОЦ «Плазменные технологии», в рамках которого исследования ведутся совместно с учеными из Германии.

Проведены экспериментальные исследования. В частности, обнаружено неизвестное ранее явление: импульсный нагрев многослойной структуры лазером с одной стороны приводит к периодическим колебаниям температур на другой стороне структуры. Многочисленные проверки подтверждают это явление.

Экспериментально определены теплофизические свойства наноструктур.

Разрабатывается теория переноса теплоты в многослойных наноструктурах.

Создаются методы расчета переноса теплоты в упорядоченных сложных наноструктурах. Предложены новые математические подходы. Выполнен анализ влияния различных факторов на процессы переноса теплоты.

**Заключение.** Анализ переноса теплоты в наноструктурах показывает, что развитие нанотехнологий требует глубокого проникновения в структуру вещества, в процессы, которые происходят в нем, вплоть до масштабов порядка межатомных расстояний.

Это выдвигает новые требования к формированию инженеров — разработчиков современной техники в данной области. Они должны иметь глубокие знания в области термодинамики и кинетики процессов внутри твердых тел, понимать особенности их строения, владеть самыми современными экспериментальными средствами.

Следует подчеркнуть, что здесь рассмотрены только процессы переноса теплоты. В действительности нанотехнологии охватывают самые разнообразные процессы, обеспечивающие современное общество. Это открывает новые возможности в области электронной техники, оптики, биологии, медицины и других направлений.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Новоселов К.С. Графен: материалы Флатландии (Нобелевская лекция). *УФН*, 2011, т. 181, с. 1299–1311.
- [2] Cahil 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. Rev.*, 2003, vol. 93, pp. 793–811.
- [3] Zou J., Balandin A., J. Phonon Heat Conduction in a Semiconductor Wire. *J. Appl. Phys.*, 2001, vol. 89, pp. 2932–2938.
- [4] Frick W., Waldmann D., Eisemenger W. Phonon Emission Spectra in Metallic Films. *J. Appl. Phys.*, 1975, vol. 8, pp. 163–171.
- [5] 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, pp. 2206–2213.
- [6] Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Galizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, pp. 902–907.
- [7] Singh D., Murthy J.Y., Fisher T. On the Accuracy of Classical and Long Wavelength Approximations for Phonon Transport in Grapheme. *J. Appl. Phys.*, 2011, vol. 110, 1135109.
- [8] Hone J., Whitney M., Piskoti C., Zettl A. Thermal Conductivity of Single-Wall Nanotubes. *Phys. Rev.*, 1999, vol. B59, pp. R2514–R2516.
- [9] Evans W.J., Keblinski P. Thermal Conductivity of Carbon Nanotube Cross-Bar Structures. *Nanotechnology*, 2010, vol. 21, 4727043.
- [10] Халатников И.М. *Введение в теорию сверхтекучести*. Москва, Наука, 1965, 158 с.
- [11] Shahil K.M.F., Balandin A.A., Graphene — Multilayer Graphene Nanocomposites as Highly Thermal Interface Materials. *Nano Lett.*, 2012, vol. 12, pp. 861–867.

Статья поступила в редакцию 21.06.2013



Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Хвесюк В.И. Перенос теплоты в наноструктурах. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 5.

URL: <http://engjournal.ru/catalog/machin/crigen/721.html>

**Хвесюк Владимир Иванович** родился в 1940 г., окончил МАИ им. С. Орджоникидзе в 1963 г. и МГУ им. М.В. Ломоносова в 1968 г. Д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Теплофизика» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 200 публикаций, в том числе трех монографий, в области физики и технических приложений низкотемпературной и высокотемпературной плазмы. e-mail: [khves@power.bmstu.ru](mailto:khves@power.bmstu.ru)