

纳晶铜晶粒尺寸对热导率的影响

刘英光 张士兵 韩中合 赵豫晋

Influence of grain size on the thermal conduction of nanocrystalline copper

Liu Ying-Guang Zhang Shi-Bing Han Zhong-He Zhao Yu-Jin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 104401 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.104401

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.104401>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于(火积)理论的“+”形高导热构形通道实验研究

Experimental study on “+” shaped high conductivity constructal channels based on entransy theory

物理学报.2016, 65(2): 024401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.024401>

孤立系内热传导过程(火积)耗散的解析解

Analytical solution of the entransy dissipation of heat conduction process in isolated system

物理学报.2015, 64(24): 244401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.244401>

基于超材料的平板二维定向传热结构设计

Design of two-dimensional plate directional heat transmission structure based on meta materials

物理学报.2015, 64(22): 224401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.224401>

基于超材料的定向传热结构研究与设计

Research and design of directional heat transmission structure based on metamaterial

物理学报.2015, 64(8): 084401 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.084401>

基于(火积)理论的轧钢加热炉壁变截面绝热层构形优化

Constructal optimization of variable cross-section insulation layer of steel rolling reheating furnace wall based on entransy theory

物理学报.2015, 64(5): 054402 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.054402>

纳晶铜晶粒尺寸对热导率的影响*

刘英光† 张士兵 韩中合 赵豫晋

(华北电力大学能源动力与机械工程学院, 保定 071003)

(2015年10月17日收到; 2016年2月6日收到修改稿)

用热压烧结法制备得到纳晶铜块体. 用激光法测定了不同温度下制备得到的纳晶铜块体的热导率, 并建立卡皮查热阻模型对样品热导率进行模拟. 通过对比, 模拟结果与实验数据基本一致. 随着热压烧结温度的升高, 纳晶铜晶粒尺寸也随之增大. 在900和700 °C其热导率分别达到了最大和最小值且所对应的热导率分别为200.63和233.37 W·m⁻¹·K⁻¹, 各占粗晶铜块体热导率的53.4%和60.6%. 验证了纳晶铜热导率在一定的晶粒尺寸范围内具有尺寸效应, 随着晶粒尺寸的减小, 热导率逐渐减小.

关键词: 纳晶铜, 热导率, 晶粒尺寸, 卡皮查热阻**PACS:** 44.10.+i, 66.70.-f**DOI:** 10.7498/aps.65.104401

1 引言

微纳晶尺度导热问题一直是研究的热点, 热导率和导电率等各项性能都存在明显的尺寸效应^[1-4]. 纳晶材料以其独特的力学性能、热力学性能及磁学性能越来越得到重视, 尤其是纳晶材料的导热性能对提高热电优值($Z = S^2/(\rho k)$, S 为塞贝克系数, ρ 为电阻率, k 为热导率)具有重大贡献^[5,6]. 因此, 纳晶材料的物性参数需要重新进行探究和完善, 全面了解微纳晶材料各项性能参数已经成为亟待解决的问题. 为了揭示纳晶材料的传热机理及其所具备的特征, 进而能够更好地利用微纳晶材料, 很多学者对其进行了深入的理论和实验研究, 涉及实验、热传导过程原理以及载热子(声子、电子、光子和分子等)输运和载热子散射机理等多方面, 并取得了一系列显著进展^[7-10].

通常, 金属材料是通过自由电子和声子来实现热输运的. 金属中电子的运动速度一般比声子的运动速度大三个数量级. 与晶格波携带的能量相比, 电子携带的能量通常也要大很多. 因此, 在金属内

部电子是主要载热子, 电子对热导率的贡献远远大于声子对热导率的贡献. 当原子连接在一起形成金属, 此时原子核外轨道的部分电子会脱离原子核的束缚而成为自由电子. 这些自由电子的移动距离远大于原子核间的距离, 因此可以视金属内部的自由电子为一种气体——电子气体^[11]. 载热子在温度梯度的驱动下发生定向漂移, 从晶体的一端传至另一端, 其间受到频繁的碰撞和散射, 这样就把热量从晶体的一端传向另一端. 该过程连续进行, 在宏观上表现出具有连续的热流密度. 通常在假定物体为连续介质及忽略有限热扰动速度的条件下, 导热过程可以由傅里叶定律来进行描述, 它指出热流密度与温度梯度成正比, 比例系数称为物体的热导率. 傅里叶定律是由大量的实验和工程实践所证实的实验定律^[12]. 然而, 在微纳米尺度范围, 载热子平均自由行程与晶粒尺寸相当且界面散射会引起载热子平均自由行程的变化, 适用于宏观物体的傅里叶定律已不再有效^[13].

与以傅里叶定律描述的扩散型导热理论不同, 本文认为纳晶材料固体介质中的热量传递实际上是载热子在介质中的定向漂移运动, 因此研究电子

* 国家自然科学基金(批准号: 51301069)、河北省自然科学基金(批准号: E2014502073)和中央高校基本科研业务费(批准号: 2014MS114)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuyingguang@ncepu.edu.cn

群在介质中的宏观运动规律才能够合理地反映热量传递的过程. 而关于纳晶材料块体热导率的研究还十分有限, 主要集中于对半导体材料和碳纳米管的探讨. 例如, 在文献[14]中, 基于玻尔兹曼输运方程的 Monte Carlo (MC) 模型对 2D/3D 晶粒中声子输运进行了研究, 主要探讨了声子频率对声子在晶粒中和晶粒间传播的影响. 近年来, 基于边界热阻理论对纳晶材料导热性能的尺寸效应研究越来越受到关注, Soyez 等[15]对氧化钇稳定氧化锆 (YSZ) 的导热性能做了相关的研究, 并得出当 YSZ 晶粒尺寸在低于 400 nm 时, 其热导率随晶粒尺寸的减小而急剧下降. Hua 等[16], Bux 等[17]和 Joshi 等[18]研究了纳晶硅中边界散射频率特性对其导热性能的影响, 表明了低频率长波声子传递热量的能力明显优于高频率低波长的声子. 1997 年, Nan 和 Birringer[19]引入并改进了卡皮查热阻模型来描述纳米尺度下热电材料热导率的尺寸效应. 在这之后, 研究人员相继通过界面热阻的理论分析探究了微纳米薄膜材料以及纳晶材料的传热特性. 2002 年, Yang 等[13]基于边界热阻理论研究了纳晶氧化钇-氧化锆的传热特性, 结果表明与氧化钇-氧化锆粗晶相比, 当晶粒尺度与载热子自由行程相当时, 晶界会对载热子产生一定的散射, 因此纳晶氧化钇-氧化锆的热导率有某种程度的降低. 此外, 通过改进的卡皮查热阻模型对其热导率进行预测, 基本能够和实验数值符合, 能够较好地阐述该纳晶材料热导率的尺寸效应. Yao 等[20]考虑声子(或电子)在纳晶材料中弹道输运和扩散输运与晶粒尺寸的关系, 从理论上进一步阐明了载热子在临界尺度下的输运特性, 合理地解释了边界温度跳跃机理. 同时指出, 相对于宏观材料, 纳晶材料由于其晶粒尺寸与载热子自由行程相当, 载热子弹道输运所占比重增加, 对纳晶材料导热性能起决定作用. 在此理论基础上, Dong 等[21]结合分子动力学理论和卡皮查热阻理论, 改进得到了关于晶粒尺寸与载热子自由行程与热导率之间关系的新型卡皮查热阻模型, 分别通过与在温度 500 K 下纳晶金刚石热导率和温度在 300 K 下纳晶硅热导率实验值的拟合对比, 验证了该模型的合理性, 基本能够较好地反映出纳晶材料热导率的尺度依赖效应.

玻尔兹曼方程理论及分子动力学方法是传统上研究纳晶微尺度传热常用的两种主流研究方法. 载热子的输运过程和碰撞机理通常十分复杂. 本文

考虑的重点是基于载热子散射热传输理论, 即电子(或声子)通过散射(碰撞)来传递热量. 通常载热子主要被声子和边界散射, 电子-电子散射十分微弱. 在散射过程中, 一个电子(或声子)可以生成或者湮灭一个声子[11]. 在纳晶材料中晶粒与晶粒之间热量传导是由晶粒内部及晶粒边界处载热子的散射来实现, 且因载热子输运过程中载热子自由行程与晶粒尺寸相当, 一部分载热子将不经历晶粒内部载热子之间的相互碰撞, 直接穿越晶粒, 从一个晶界到达另一个晶界, 进而在晶粒边界处发生温度跳跃, 可以形象地认为在晶界处存在一种热阻, 称之为边界热阻. 边界热阻的大小显然与载热子的自由行程的大小直接相关.

基于载热子在晶粒内部及晶粒边界处的散射机理, 本文引入并完善卡皮查热阻模型, 从载热子散射所表现的宏观现象着手来探究晶粒之间的热量传递过程, 使得问题更进一步简化[19]. 本文利用高压固相烧结法制备得到纳晶铜块体样品, 在卡皮查热阻模型的基础上, 对纳晶铜块体的热传导特性进行了理论分析和实验研究, 探讨在纳晶材料中热量传递的规律, 并得到纳晶材料热导率的数学表达式, 为如何提高或削弱纳晶材料导热能力提供了可靠的指导.

2 样品制备

用平均直径为 30 nm 的高纯度 (99.98%) 铜粉作为制备原料, 采用日本 JEM-2010 高分辨率通用透射电子显微镜 (TEM) 和 EUROPE 台式 X 射线衍射仪 (XRD) 获得纳米铜粉粒径的概率分布柱状图、透镜扫描图和 X 射线衍射曲线, 如图 1、图 2、图 3 所示. 将混合后的粉末在温度设置为 400 °C 高真空炉进行氢气还原 30 min 以上, 对发生氧化的铜粉进行还原, 将铜粉预压成圆柱体 ($\Phi = 11$ cm, $h = 3$ cm), 程控均匀升压 5—8 h 至 5 GPa. 再通过加热系统, 以大约 40 °C/min 的速度升温至 700 °C 为烧结温度. 保温 30 min 后以 50 °C/min 缓慢均匀冷却至室温. 然后经 18 h 缓慢均匀卸至常压. 取出样品, 编号为样品 1. 重复上述步骤, 依次在 750, 800, 850 和 900 °C 的烧结温度下依次制备得到样品 2, 3, 4, 5. 抛光样品后, 进行 X 射线衍射分析和扫描电子显微镜观察拍照.

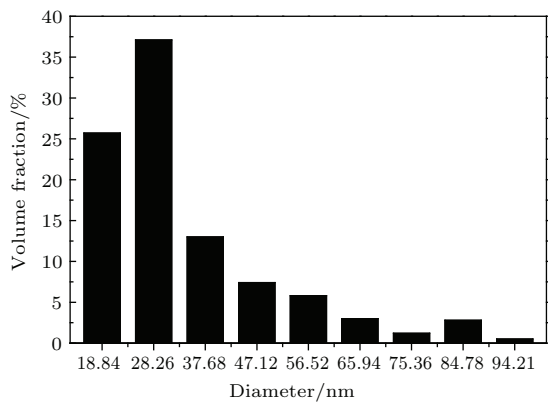


图1 纳米铜粉粒径的概率分布柱状图
Fig. 1. Statistical distribution of particle size.

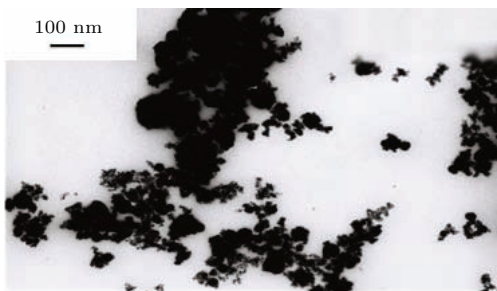


图2 纳米铜粉的TEM照片
Fig. 2. TEM micrograph of nanocrystalline Cu powder.

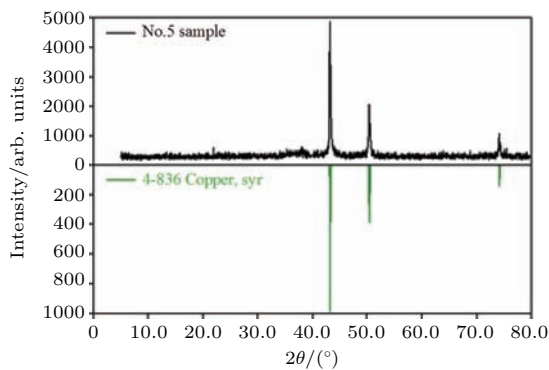


图3 纳米铜粉XRD图($5^\circ < 2\theta < 80^\circ$)
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of Cu powders ($5^\circ < 2\theta < 80^\circ$).

高压固相烧结铜粉体法制备样品是一种比较先进的制备方法. 样品在国产铰链式六面顶压机下分别以梯次的高温下制备而成^[22]. 与高温喷涂制备金属涂层薄膜相比, 在很大程度上减小了气泡的形成和杂质混入的机会. 所以, 本实验制备的纳晶铜具有较低的氧化程度和较少的空穴、杂质等缺陷. 这种制备纳晶材料的方法也在工业制造中得到重视和应用.

3 实验测试结果与分析

3.1 晶粒尺寸与热导率

抛光处理后的样品在室温、湿度 45% RH 的环境下采用德国耐驰 LFA-427 激光热导率测试仪测量样品的热导率, 如表 1 所列. 结果显示, 晶粒尺寸随烧结温度的升高而升高, 固相烧结促使晶粒生长, 热导率随晶粒尺寸的增大而增大, 热导率最高的样品是在 900 °C 下热压烧结出的样品 5, 其热导率为 233.37 W·m⁻¹·K⁻¹; 热导率最小的样品是烧结温度在 700 °C 时制备得到的样品 1, 其热导率为 200.63 W·m⁻¹·K⁻¹. 分别是单晶铜热导率 (国际退火铜标准提供其热导率为 385 W·m⁻¹·K⁻¹ 的 60.50% 和 53.23%.

表 1 样品性能参数
Table 1. Parameters of samples.

样 品	烧结温度 $T/^\circ\text{C}$	晶粒尺寸 d/nm	扩散系数 $a/\text{mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	热导率 $k/\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$	定压热容 $C_p/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
1	700	390	57.10	200.63	6.98
2	750	462	61.32	205.58	7.59
3	800	507	64.03	210.90	7.04
4	850	580	70.81	223.98	7.59
5	900	715	83.36	233.37	7.92

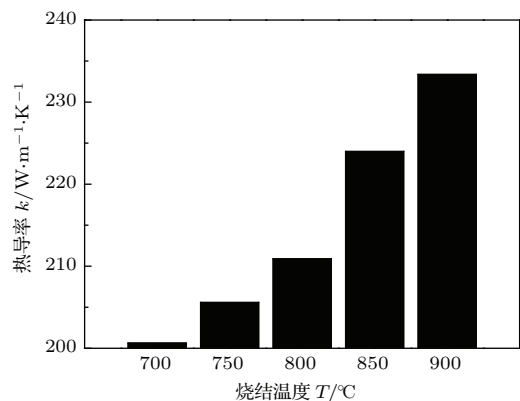


图4 热导率随烧结温度变化图
Fig. 4. Variation of thermal conductivity with the sintering-temperature.

本实验 5 个样品的热导率分布情况如图 4 所示, 纳晶铜块体热导率与制备时的烧结温度相关, 热导率随烧结温度的增高而增大. 采用 XL30 S-FEG 场发射枪扫描电镜获得样品 5 的显微图像, 如图 5 所示. 从图 5 可知样品中基本无气泡或空穴,

且晶粒基本成规则的椭圆形; 在 900 °C 高温下热压烧结得到的纳晶铜晶粒尺寸大约为 700 nm. 另一方面样品制备原料系高纯度纳米铜粉, 因此可以忽略这些因素对纳晶铜热导率的影响. 不同热压烧结下纳晶铜导热特性的变化还要归因于制备过程中纳晶铜晶粒晶界迁移和生长.

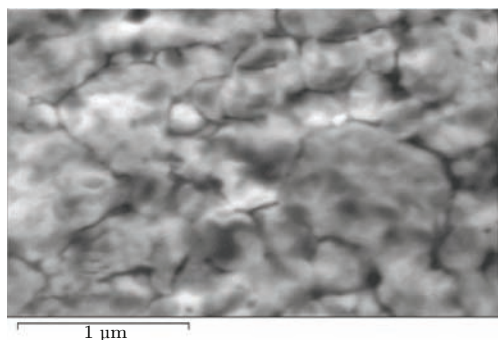


图5 在 900 °C 下制备的纳晶铜块体的 SEM 图

Fig. 5. SEM micrographs of 900 °C-sintered sample.

采用 EUROPE 台式 X 射线衍射仪检测得到 1—5 号样品的 X 射线衍射曲线, 如图 6 所示. 从图 6 可以看出, X 射线衍射强度的峰值随着烧结温度的增加而增加, 可以得出纳晶铜晶粒尺寸随烧结温度的增加而增加. 根据谢乐公式, 可计算得到各样品的平均晶粒尺寸, 本次实验样品晶粒尺寸大小依次分布在 400—700 nm 之间. 在热压烧结过程中, 热力梯度将导致晶界迁移并向晶界能最低状态演变合并, 导致晶粒长大, 这与先前文献中阐述的关于高温诱导纳晶材料晶粒生长这一结论基本一致 [23]. 这个过程在降低了晶粒的晶界密度的同时也逐渐消除了晶粒中的气泡、空穴等缺陷 [1].

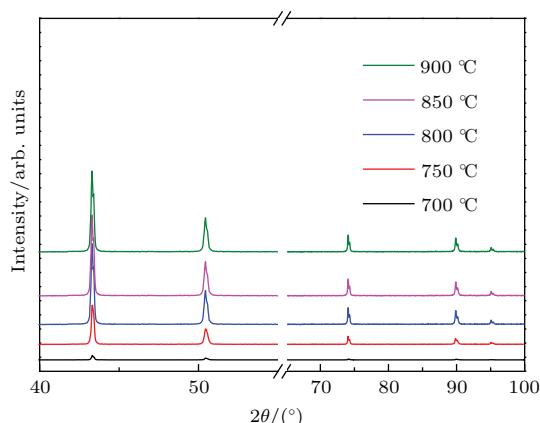


图6 (网刊彩色) 样品的 XRD 图

Fig. 6. (color online) The X-ray pattern of samples.

晶粒的生长对于提高纳晶铜热导率起着关键作用. 与单晶体材料相比, 导致纳晶材料导热性能

弱化的重要原因是载热子在晶粒边界处及晶粒内部散射所引起的阻碍作用与晶粒尺寸直接相关. 根据实验测试结果显示, 纳晶铜材料的热导率为粗晶铜热导率的 55% 左右. 同时, 载热子在晶粒内部相互碰撞和干扰, 其重要形式是电子-声子之间的碰撞. 这个过程可视为载热子的弹性碰撞, 声子与电子之间遵守动量和能量守恒. 同时电子与声子之间的碰撞具有随机性, 总的来看, 电子-声子碰撞将改变载热子的传播频率、传播方向、载热子群速度等 [24]. 在输运过程中载热子散射过程增加弛豫时间, 迟滞了传热过程的进行, 因此在边界和晶粒内部分别存在边界热阻 R_{intra} 和内部热阻 R_{inter} . 在热传导过程中, 晶粒内部及晶粒边界处存在温度差, 尤其是在边界处会出现温度跳跃 [2].

假设研究对象近似为黑体, 即载热子的性质与频率无关, 群速度等性质采用在频率空间积分后所得的平均值. 可以认为电子群速度 v_{gav} 和定容比热 C_v 在高于德拜温度的室温下保持不变. 载热子平均自由行程 l_0 [25] 可以表示为

$$l_0 = \frac{3k_b}{C_v v_{\text{gav}}}, \quad (1)$$

式中, k_b 为体材料导热率. 描述了理想状态下载热子在单位弛豫时间内的行程. 进行无量纲化 $Kn = l_0/d$, 其中 d 为晶粒尺寸. 根据文献 [26] 的表述, 随着数值 Kn 的增加载热子边界散射发生的概率大大增强, 载热子弹道输运特征也随之增强, 温度在边界处的温度跳跃也随之增大, 热波现象更为显著. 对于稳态弹道疏运, 一部分载热子在未经历任何散射的情况下从晶粒的一个等温边界传播到另一个等温晶粒边界, 从而不产生温度梯度, 这是造成温度跳跃的原因.

为了进一步揭示纳晶材料热导率与晶粒尺寸之间的关系, 本文结合弹道输运理论特性引入和改进了卡皮查热阻模型, 并运用模拟结果来与实验对照和分析.

3.2 模拟结果与分析

到目前为止, 大量的文献致力于微纳米薄膜、纳晶材料等热导率模型的探讨并且一些相关的计算方程被开发出来. 在这些模型当中, 卡皮查热阻模型因其独特的优越性得到了广泛的应用和发展. 在导热系统中, 热阻类似电学系统中的电阻, 反应了系统传热能力的阻碍作用.

图7为纳晶材料晶粒排列模型图, 图中块体纳晶材料厚度 H 为宏观尺度. 温差类似于电势差, 是驱动热传导进行的动力; 导热热阻对整个过程起着阻碍作用. 导热系统一般分三种情况来阐述.

1) $Kn \rightarrow +\infty$, 此时晶粒尺寸远小于载热子平均声子自由行程. 弹道输运将控制整个晶粒中的导热过程, 在有限的温度梯度驱动下, 热流密度极大, 介质两端温差在瞬间消失, 温度趋于一致. 可近似认为是超导系统. 此时晶粒内温度梯度几乎为零, 边界温度跳跃到达最大值. 传热热阻的主要形式为边界热阻 R_{intra} , 这样的情况称为 Casimir 极限 [27].

2) $Kn \rightarrow 0$, 晶粒尺寸远大于载热子平均自由行程, 如图7(a)所示, 晶粒尺寸大小与 H 处于同一量级. 此时弹道输运热几乎完全退化为扩散输运, 边界处温度跳跃消失, 温度分布完全服从傅里叶导热定律. 传热热阻主要形式是晶粒内部热阻 R_{inter} .

3) Kn 介于极端状态之间, 载热子弹道输运与扩散输运并存. 晶粒内部即存在温度梯度, 晶粒边界处也存在温度跳跃. 总的传热热阻由晶粒内部热阻 R_{inter} 和边界热阻 R_{intra} 两部分组成.

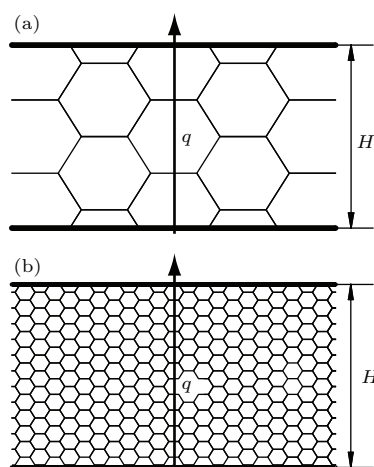


图7 纳晶材料晶粒分布模型

Fig. 7. The grain distribution of nanocrystalline material.

如图7所示的二维模型, 图7(a)与图7(b)为同一种纳晶材料介质. 本文只考虑热量沿垂直于六边形晶粒边界穿晶传播, 从图7中可以看出, 图7(b)热量穿过的晶界数量远大于图7(a)中热量穿过晶界的数量. 相同的介质厚度, 图7(b)中的介质与图7(a)中的介质相比, 相当于串联了更多的边界热阻, 图7(a)介质的导热热阻要小于图7(b)介质的导热热阻. 通过类比分析可以看出, 晶粒尺

寸越小, 等同于对整个导热系统串联的边界热阻越多, 因此热量穿透相同厚度的纳晶材料的情况下, 热导率随着晶粒尺寸的减小而减小. 本文根据导热热阻理论来简化导热过程中复杂的微观机理, 从宏观上对纳晶铜导热性能进行分析.

假设纳晶铜物性参数各向同性且晶粒具有相同的几何外形, 在纳晶铜热传导过程中, 晶粒之间导热热阻可看成由两部分组成, 即晶体内部热阻 R_{inter} 和边界热阻 R_{intra} . 纳晶材料单个晶粒总的热阻 R_{sum} 可表达为

$$R_{\text{sum}} = R_{\text{intra}} + R_{\text{inter}}. \quad (2)$$

纳晶材料内部热导率可以描述为

$$k = \frac{d}{R_{\text{sum}}} = \frac{d}{R_{\text{intra}} + R_{\text{inter}}}, \quad (3)$$

式中, k 为纳晶材料有效热导率, 单位为 $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 进一步推导可得到 k 的表达式,

$$k = \frac{d}{d/k_{\text{intra}} + R_{\text{inter}}} = \frac{k_0}{1 + R_{\text{inter}}k_{\text{intra}}/d}, \quad (4)$$

式中, k_0 为标准铜块体材料热导率; k_{intra} 为纳晶材料晶粒内部热导率. 这与 Nan 和 Birringer [19] 得到的表达式形式一致. 另外, 根据动力学理论, 纳晶材料晶粒内部热导率可以表达为 [11]

$$k_{\text{intra}} = \frac{1}{3} C v l, \quad (5)$$

式中, C 为电子比热或声子的比热; v 为电子或声子群平均速度; l 为电子或声子自由行程. 在文献 [28] 中, 铜晶粒电子自由行程和声子自由行程分别为 39 和 4.2 nm. 在纳晶金属材料中, 由于电子自由行程 l_e 和电子群平均速度 v_e 分别比声子自由行程 l_{ph} 和声子群速度 v_p 大一个数量级和三个数量级, 电子热导率远大于声子热导率. 根据文献 [21], 方程 (5) 可进一步推导得到晶粒内部热导率表达式

$$k_{\text{intra}} = \frac{k_0}{1 + l_0/d^\alpha}. \quad (6)$$

通过 (4) 式和 (6) 式结合, 可得纳晶材料有效热导率的表达式为

$$k = \frac{k_0/(1 + l_0/d^\alpha)}{1 + R_{\text{inter}}[k_0/(1 + l_0/d^\alpha)]/d}, \quad (7)$$

式中, 晶粒边界热阻 R_{inter} 显然与晶粒尺寸 d 相关. 因此, 纳晶铜晶粒间热导率是一个仅仅关于晶粒尺寸 d 的函数, $k = f(d)$. 尽管 (7) 式合理地表达了热导率与晶粒尺寸之间的数学关系, 用做模型来计算热导率与晶粒尺寸之间的变化规律依然不太明朗. 研究表明, 晶粒边界密度与晶粒尺寸存在密切

关系. 晶粒越小, 晶粒边界密度越大; 电子(或声子)与边界发生碰撞散射的概率也极大地增加, 散射现象得到强化, 导致晶粒边界导热热阻随之增加. 在通过相同热流密度的情况下, 晶粒与晶粒之间需要获得更大的传热温差来维持既定传热过程的进行, 进而致使晶粒与晶粒之间热传导的不可逆性增加, 晶粒间势能的损耗也大幅度增高^[29]. 总的来说, 边界热阻与晶粒尺寸呈负相关. 晶粒尺寸的减小必然会使总的传热热阻加强, 致使传热过程弱化. 综上所述, 卡皮查热阻可以表达为

$$R_{\text{inter}} = \frac{R_0}{d^\alpha}, \quad (8)$$

式中, R_0 表示块材导热热阻. 对于铜而言, 其是一个数量级为 10^{-9} 的常数. 把(7)式和(8)式联立起来可以得到

$$k = \frac{k_0}{1 + l_0/d^\alpha + k_0 R_0/d^{\alpha+1}}. \quad (9)$$

上述表达式是在卡皮查热阻理论指导下得到的卡皮查热阻数学模型. 在该模型下, 可以看出纳晶材料热导率是关于晶粒尺寸的函数, $k = f(d)$. 在定常的 k_0 , R_0 , l_0 的条件下, 运用方程(9)对纳晶铜热导率进行估算并直观反映出纳晶铜热导率随晶粒尺寸的变化规律. 为探讨纳晶铜导热特性提供了具有指导意义的理论依据. 在这里 α 作为一个修正系数, 其取值范围通常在 $1/2$ 到 $3/4$ 之间^[23]. 为了证实该模型的合理性, 利用该模型对纳晶铜导热特性进行预测, 并将预测结果与实验测试结果做对比. 如图8所示为在室温下利用改进的卡皮查热阻模型反应出来的关于纳晶铜热导率与纳晶铜晶粒尺寸之间的变化关系以及实验结果(图中红色菱形块). 可见, 对于纳晶铜材料, 由于晶粒尺寸与声子群平均自由行程处于同一数量级, 弹道运输的效应明显, 热导率表现出了明显的尺寸效应, 纳晶铜热导率随晶粒尺寸的增大而增加. 另外, 从图中可以看出, 在晶粒尺寸 $d < 10^3$ nm 时, 二者关系变化剧烈, 弹道运输型热传导为整个传热过程的主要形式, 传热特性的尺寸效应非常明显; $d > 10^3$ nm 时, 图中曲线斜率逐渐减小, 明显变缓, 扩散运输型热传导形式在整个传热过程中所占比重增加, 热导率的尺寸效应表现不太明显. 随着晶粒尺寸的继续增大曲线将无限接近绿色虚线, 弹道运输型热传导完全退化为扩散运输型热传导, 纳晶铜的热导率逐渐逼近标准铜块材的热导率(IACE). 在图8的插图

中, 通过最小二乘法对实验数据进行二次拟合得到蓝色实线段. 可以看出, 实验与模型所反应的趋势基本一致. 证实了卡皮查热阻在模拟纳晶铜热导率过程中的可靠性.

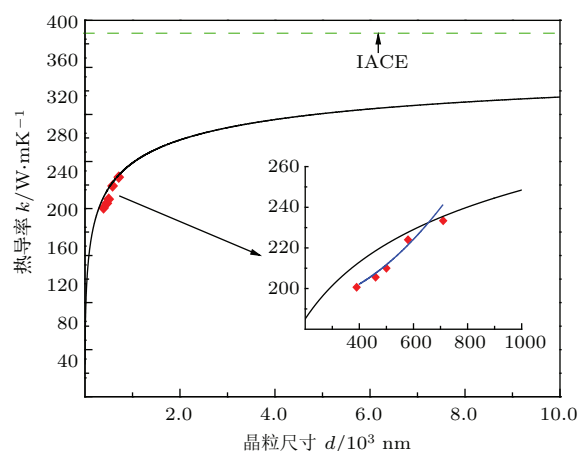


图8 (网刊彩色) 热导率与晶粒尺寸的关系

Fig. 8. (color online) The relationship between grain size and thermal conductivity.

4 结 论

本文提出了一种可靠的理论模型来解决纳晶铜热导率由于晶粒尺寸在临界尺度以下所带来的导热性能异常的尺寸效应这一难题, 该模型能够比较准确地对纳晶铜热导率进行估算以及清晰地反映出纳晶铜热导率的尺寸效应. 总的卡皮查热阻模型有以下特点.

1) 提供了更加简便的计算方法. 无需考虑电子(或声子)在晶粒中及晶粒之间运输的具体过程, 只是根据载热子运输过程中载热子散射现象所引起的宏观表现来制定模型, 巧妙地简化了繁杂的计算过程.

2) 纳晶金属材料的电子热导率远大于声子热导率. 电子热导率的尺度依赖效应决定了材料的有效热导率尺度依赖效应.

3) 该模型对于研究纳晶材料导热特性起到了一定的指导作用, 能够合理地预测纳晶材料在不同尺度范围的热导率数值, 对于功能材料热运输性能调控具有重要实用价值.

4) 纳晶铜热导率晶粒尺寸在 400 到 700 nm 范围内, 其热导率数平均值为标准铜的 55% 左右. 金属铜的热传导能力在超细晶状态下被大大削弱.

5) 在纳晶铜材料中, 当晶粒尺寸 $d < 10^3$ nm 时, 热导率 k 随晶粒尺寸变化剧烈, 显现出强烈的

尺寸效应. 在这个尺度范围内, 基于唯像的傅里叶导热定律已不再适用.

参考文献

- [1] Bai X M, Zhang Y F, Tonks M R 2015 *Acta Mater.* **85** 95
- [2] Wang S, Brooks I, McCrea J L, Palumbo G, Cingara G, Erb U 2011 *Adv. Mater. Res.* **409** 561
- [3] Li Q H, Chen S S, Zeng J H 2013 *Chin. Phys. B* **22** 120204
- [4] Benkassem S, Capolungo L, Cherkaoui M 2007 *Acta Mater.* **55** 3563
- [5] Angadi M A, Watanabe T, Bodapati A, Xiao X C, Auciello O, Carlisle J A, Eastman J A, Koblinski P, Schelling P K, Phillpot S R 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 114301
- [6] Tritt T M, Subramanian M A 2006 *Mater. Res. Soc. Bull.* **31** 188
- [7] Maldovan M 2011 *J. Appl. Phys.* **110** 114310
- [8] Seo D, Ogawa K, Sakaguchi K, Miyamoto N, Tsuzuki Y 2012 *Surf. Coat. Tech.* **207** 233
- [9] Biswas K, He J, Zhang Q, Wang G, Uher C, Dravid V, Kanatzidis M 2011 *Nat. Chem.* **3** 160
- [10] Khader M M, Kumar S, Abbasbandy S 2013 *Chin. Phys. B* **22** 110201
- [11] Chen G (translated by Zhou H C, Li B S, Huang Z F, Liu H B) 2014 *Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons* (Beijing: Tsinghua University Press) pp14–15 (in Chinese) [陈刚 著 (周怀春, 李冰水, 黄志峰, 刘华波 译) 2014 纳米尺度能量输运和转换: 对电子、分子、声子和光子的统一处理 (北京: 清华大学出版社) 第14—15页]
- [12] Guo Z Y, Gao B Y, Zhu H Y, Zhang Q G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3306 (in Chinese) [过曾元, 曹炳阳, 朱宏晔, 张清光 2007 物理学报 **56** 3306]
- [13] Yang H S, Bai G R, Thompson L J, Eastman J A 2002 *Acta Mater.* **50** 2309
- [14] Hao Q 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 014309
- [15] Soye G, Eastman J A, Thompson L J, Bai G R, Baldo P M, McCormick A W 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1155
- [16] Hua C Y, Minnich A J 2014 *Semicond. Sci. Tech.* **29** 1
- [17] Bux S K, Blair R G, Gognal P K, Lee H, Chen G, Dresselhaus M S, Kaner R B, Fleurial J P 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 2445
- [18] Joshi G, Lee H, Lan Y C, Wang X W, Zhu G H, Wang D Z, Gould R W, Cuff D C, Tang M Y, Dresselhaus M S, Chen G, Ren Z F 2008 *Nano Lett.* **8** 4670
- [19] Nan C W, Birringer R 1998 *Phys. Rev. B* **57** 8264
- [20] Yao W J, Cao B Y, Yun H M, Chen B M 2014 *Nanoscale Res. Lett.* **9** 408
- [21] Dong H, Wen B, Melnik R 2014 *Sci. Rep.-UK* **4** 7037
- [22] Chen X F, He D W, Wang F L, Zhang J, Li Y J, Fang L M, Lei L, Kou Z L 2009 *Chin. J. High Pressure Phys.* **23** 98 (in Chinese) [陈晓芳, 贺端威, 王福龙, 张剑, 李拥军, 房雷鸣, 雷力, 寇自力 2009 高压物理学报 **23** 98]
- [23] Wang S, Brooks I, McCrea J L, Palumbo G, Cingara G, Erb U 2011 *Adv. Mater. Res.* **409** 561
- [24] Jeng M S, Yang R G, David S, Chen G 2008 *J. Heat Transfer* **130** 042410
- [25] Wang Z, Alaniz J E, Jang W, Garay J E, Dames C 2011 *Nano Lett.* **11** 2206
- [26] Hua Y C, Dong Y, Cao B Y 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 244401 (in Chinese) [华钰超, 董源, 曹炳阳 2013 物理学报 **62** 244401]
- [27] Joshi A A, Majumdar A 1993 *J. Appl. Phys.* **74** 31
- [28] Heino P, Ristolainen E 2003 *Microelectron. J.* **34** 773
- [29] Han G Z, Guo Z Y 2007 *Proc. Chin. Soc. Electrical Eng.* **17** 98 (in Chinese) [韩光泽, 过增元 2007 中国电机工程学报 **17** 98]

Influence of grain size on the thermal conduction of nanocrystalline copper^{*}

Liu Ying-Guang[†] Zhang Shi-Bing Han Zhong-He Zhao Yu-Jin

(School of Energy, Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

(Received 17 October 2015; revised manuscript received 6 February 2016)

Abstract

Naocrystalline (nc) material shows lower thermal conductivity than its coarse grain counterpart, which restricts its engineering applications. In order to study the effects of grain size and grain boundary on the thermal conductivity of nc material, nc copper is prepared by the high pressure sintering method. The pure nc Cu powder is used as the starting material, and the high pressure sintering experiment is carried out under a DS6 × 14 MN cubic press. Prior to the high pressure sintering experiment, the Cu powders are first pre-compressed into cylinders, then they are compressed under 5 GPa at temperatures ranging from 700 to 900 °C for 30 min. The grain size and micro-structural characteristics are investigated by the scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The results show that the sintered Cu bulk material can achieve nearly full densification with a relative density of 99.98% and the grain growth of the Cu particles is effectively inhibited. The thermal conductivity measurement is performed by NETZSCH LFA-427 at 300 K and 45% RH. The test results show that the thermal conductivity of nc copper is lower than that of its coarse grain counterpart, and the thermal conductivity increases with grain size increasing. For example, as the grain size increases from 390 to 715 nm, the corresponding thermal conductivity increases from 200.63 to 233.37 W·m⁻¹·K⁻¹, which are 53.4% and 60.6% of the thermal conductivity of the coarse grain copper, respectively. For a better understanding of the effects of grain boundary and size on the thermal conductivity of nc material, a simple modified model, with special emphasis on the contributions of electron and phonon conduction, is presented by incorporating the concept of the Kapitza resistance into an effective medium approach. The theoretical calculations are in good agreement with our experimental results. The combination of experimental results and theoretical calculations concludes that the thermal conductivity of nc material is weakened mainly by two factors: the grain boundary-electron (phonon) scattering on the grain boundary and the electron (phonon)-electron (phonon) scattering in the grain interior. That is to say, the thermal resistance of nc material can be divided into two parts: one is the intragranular thermal resistance from the grain, the other is the intergranular thermal resistance from the grain boundaries. As is well known, when the grain size decreases to a nano-range, the volume fraction of the grain boundary presents a sharp increase, and the intergranular thermal resistance from the grain boundaries becomes more important.

Keywords: nanocrystalline Cu, thermal conductivity, grain size, Kapitza resistance

PACS: 44.10.+i, 66.70.-f

DOI: 10.7498/aps.65.104401

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51301069), the Natural Science Foundation of Hebei Province, China (Grant No. E2014502073), and the Fundamental Research Fund for the Central Universities, China (Grant No. 2014MS114).

[†] Corresponding author. E-mail: liuyingguang@ncepu.edu.cn