

纳晶 Cu-Ag 双峰材料热传导行为特性研究

刘英光, 张士兵, 韩中合

(华北电力大学, 河北 保定 071003)

摘要: 采用热压烧结法制备了具有双峰结构的纳晶 Cu-Ag 复合材料和纳晶 Cu 金属材料, 采用激光法测定了试样在不同温度 (200~400 K) 下的热导率。测量结果显示, 2 种纳晶金属材料热导率随晶粒尺寸的增加而增加, 并且随温度的降低而减小。在 300 K 下平均晶粒尺寸为 150 nm 的纳晶 Cu-Ag 双峰材料试样的热导率为 163.45 W/m·K, 分别占粗晶 Cu 和粗晶 Ag 的 40.7% 和 38.1%。本研究引入并改进了卡皮查热阻理论模型对试样热导率进行了数值计算, 计算结果与实验数据基本一致, 纳晶 Cu-Ag 双峰材料热导率明显低于单晶 Cu/Ag 块体, 纳晶金属材料热导率随着晶粒尺寸的增加而增加, 验证了纳晶 Cu-Ag 双峰材料热导率在一定的晶粒尺寸范围内具有尺寸效应。

关键词: Cu-Ag 双峰材料; 热导率; 晶粒尺寸; 卡皮查热阻

中图分类号: TG113.22⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)05-1478-07

铜及其合金以其优良的导电性、导热性、耐磨性、延展性等综合物理、力学性能而广泛应用于交通、微电子、航空航天及机械制造领域^[1-3], 是不可或缺的基础材料之一。由于纯铜的抗软化温度低、强度低, 特别是高温强度低, 其综合性能已不能满足科学技术日益发展对材料的特殊要求。为了提高金属材料的强度, 纳晶/超细晶金属材料被陆续开发出来, 同时为了弥补由晶粒细化而造成的低韧性, 合成具有双峰结构材料的方法被广泛实施^[4-6]。纳晶/超细晶双峰合金材料是将粗晶颗粒植入纳晶基体中, 纳晶基体提供高强度, 而粗晶颗粒增加材料的韧性, 使其在强度损失极小的情况下, 韧性相对大幅提高。针对于纳晶 Cu-Ag 双峰合金材料, 即将较大的银颗粒植入纳晶铜基体, 显示出越来越优异的强度和韧性, 成为了未来高速列车用接触线材、强磁场体系统、大型高速涡轮发电机转子导线及大规模集成电路引线框架等方面优先选择的潜在导体材料, 工业应用价值和潜力极大^[7,8]。然而, 高强度和高韧性通常意味着晶粒的细化、晶体缺陷及第二相的加入, 致使合金材料晶粒边界的晶格体点阵畸变加剧, 这种畸变的异质晶界也加剧了对运动电子的散射, 进而纳晶 Cu-Ag 双峰合金材料导热性能显著恶化。其热导率大约为标准粗晶铜的 40%, 从而为更广泛的工程应用设置了障碍, 对于如何寻求一种导热性能过关、兼备高强度和高导电性的新型 Cu-Ag 合金材料是许多科研工作者研究和开发的重点方向。

近年来, 纳晶材料以其独特的力学^[9]、磁学^[10]、电学^[11]和热力学性质^[12-16]得到广泛地研究。对于固体金属材料而言, 原子间自由电子是主要载热子, 且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。然而, 当晶粒尺度与载流子平均自由行程相当时, 晶粒界面散射会引起载流子输运参数的变化, 迟滞了导热过程的连续进行。有鉴于以上原因, 基于宏观唯象的傅里叶定律已不适于描述微尺度下的导热现象^[17]。为了揭示纳晶材料的热输运机理及其所具备的特征, 很多学者对其进行了深入的理论分析和实验验证, 并取得了一系列显著进展^[18-20]。Fuchs^[21]和 Sondheimer^[22]考虑电子在纳米尺度下界面散射引起平均自由行程减小的经典尺寸效应理论, 探究了载流子的散射效应对热传导的阻滞作用。Nan 等^[23]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。Yang 等^[20]基于边界热阻理论研究了纳晶氧化钨-氧化锆的传热特性, 讨论了声子的弹道输运与扩散输机理。并通过

收稿日期: 2017-05-13

基金项目: 国家自然科学基金 (51301069); 河北省自然科学基金 (E2014502073); 中央高校基本科研业务费 (2014MS114)

作者简介: 刘英光, 男, 1983 年生, 博士, 华北电力大学能源动力与机械工程学院, 河北 保定 071003, 电话: 0312-7522541, E-mail: liuyingguang@ncepu.edu.cn

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吻合, 能够较好的阐述该纳晶材料热导率的尺寸效应。Stojanovic 等^[24]研究发现尺度在 25~500 nm 范围内的金属 Al、Pt 和 Cu 薄膜材料已不再符合威德曼-弗朗兹定律, 洛伦兹常数随晶粒尺寸的减小而减小, 即微/纳尺度下金属材料的热导率随其尺寸的减小而减小。作者针对声子和电子对金属热导率的贡献, 对热运输的微观机理进行了阐述, 并依此改进了 Wiedemann-Franz 定律, 使其能够合理地描述纳晶金属材料热导率与电导率之间的关系。Dong 等^[25]结合分子动力学理论, 探讨了关于晶粒尺寸与载热子自由行程和热导率之间关系的关系。在忽略载流子自由行程变化的情况下, 指出晶粒尺寸与纳晶材料热导率之间的关系, 并在前人的基础上利用卡皮查热阻理论模型对纳晶材料热导率进行了预测。通过对比在 500 K 下纳晶金刚石热导率测量值和 300 K 下纳晶硅热导率测量值, 证实了该模型的合理性, 反映出纳晶材料热导率的尺度依赖效应。

上述关于纳晶材料导热特性的研究虽然考虑了以晶界为代表的界面散射因素, 但在分析中均未考虑 2 种不同物质晶粒所组成的晶界对载流子运输的干扰和对导热过程产生的迟滞效应。尤其是针对纳晶金属材料的导热特性, 目前鲜有这方面的文献报道, 因此可将具有异质晶界的纳晶合金材料作为研究对象。为此, 本实验采用高压烧结法制备得到纳晶 Cu-Ag 双峰材料和纳晶 Cu 试样, 并在卡皮查热阻理论的基础上对 2 种试样热导率进行了实验研究和理论分析, 从新的视角讨论纳晶异质晶界对其导热过程的影响及其内在的物理机理和构效关系, 对揭示纳米结构金属晶体热运输机理和实际中材料热设计水平提升都是有意义的^[26-28]。

1 实验

用平均晶粒尺寸为 20 nm 的铜粉(纯度为 99.9%)和平均晶粒尺寸为 30 nm 的银粉(纯度为 99.9%)作为制备原料, 将铜粉和银粉按照 7:3 的质量比在 TLHL 三维混料机均匀混合。然后, 按以下工艺进行热压烧结: 混合粉末在温度设置为 400 °C 高真空炉进行氢气还原 30 min 以上, 烧结温度 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000 °C, 热压压力 5 MPa, 升压 15 min, 保压 30 min, 升温速率 50 °C, Ar 气保护。制备得到一组圆柱形($\Phi=11$ mm, $h=4$ mm)块体纳晶 Cu-Ag 合金材料试样, 依次编号为 1~7。应用同样的方法制备得到纳晶铜块体试样。如图 1 所示, 采用 EUROPE 台式 X 射线衍射仪测量并分析试样的组成以及晶粒尺寸。采用扫描电镜(HitachiS4500, operation voltage: 15 kV)观测试样表面的微观结构。

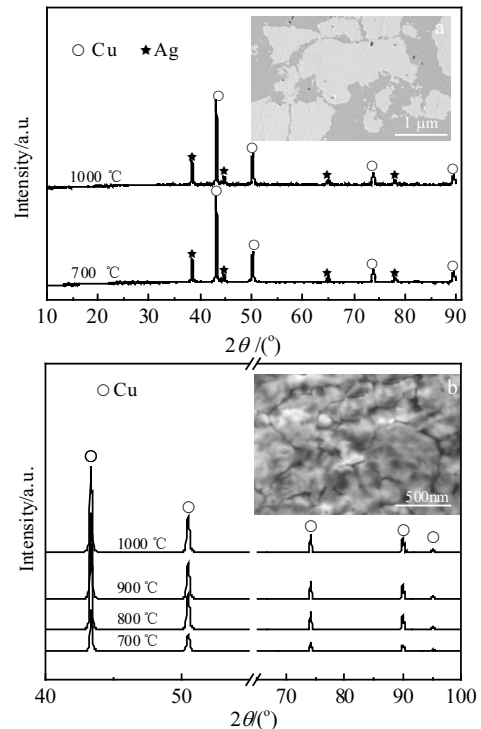


图 1 试样的 XRD 图谱和 SEM 照片

Fig.1 XRD patterns and SEM micrographs of samples: (a) nc Cu-Ag and (b) nc Cu

高压固相烧结金属粉体法制备块体试样是一种比较先进的制备方法。试样在国产较链式六面顶压机下分别以梯次的高温下制备而成。与普通的烧结相比, 由于烧结压力大(可达几十 GPa), 高压烧结在很大程度上减小了气泡的形成和杂质混入的机会。所以本实验制备得到的 2 种试样结构紧密, 致密度很高, 无氧化等缺陷。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。

2 结果与分析

2.1 测试结果

随着热压烧结温度的升高, 2 种试样 XRD 峰强度也随之上升, 其中, 1000 °C 所得烧结试样的衍射峰值最高。图 2 所示为依据 Debye-Scherrer 公式得到的计算结果, 从图中可以看出 2 种纳晶材料平均晶粒尺寸分布在 50~270 nm, 试样平均晶粒尺寸随烧结温度的增加而增加。鉴于以上分析说明, 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^[12, 29]。

抛光处理后的试样在温度为 200~300 K、湿度 45% RH 的环境下采用 NETZSCH LFA-427 激光热导

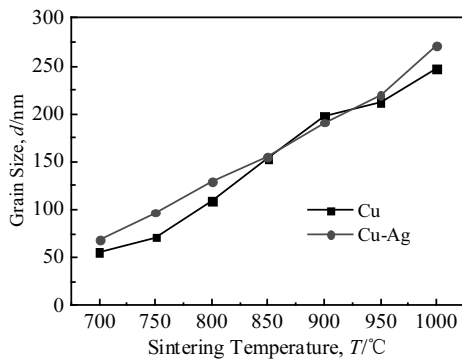


图 2 试样晶粒尺寸随烧结温度的变化

Fig.2 Variation of the grain size of samples with sintering temperature

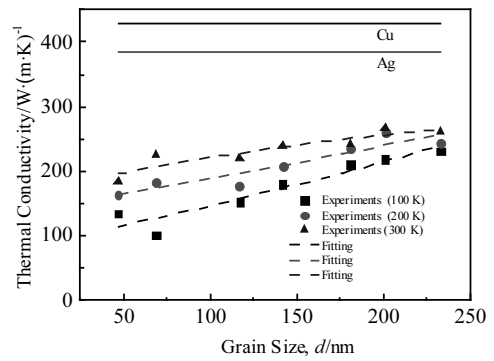


图 4 纳晶 Cu-Ag 双峰材料热导率随晶粒尺寸及温度的变化关系

Fig.4 Variation of thermal conductivity of bimodal nc Cu-Ag with grain size and temperatures

率测试仪测量了试样的热导率。测量结果如图 3 和 4 所示，在整个温度范围内可以看到，2 种纳晶金属材料试样热导率都大大低于粗晶块体材料的值，热导率随晶粒尺寸的增大而增大并逐渐趋于定值，表现出明显的尺度依赖效应。在 300 K 下，测得的纳晶 Cu-Ag 双峰材料热导率最高值是 1000 °C 下热压烧结得到的试样 7，其热导率为 243.84 W/m·K，热导率最小的试样是烧结温度为 700 °C 时制备得到的试样 1，其热导率为 163.45 W/m·K，分别占粗晶铜和粗晶银热导率均值的 40.7% 和 38.1%。另外，从图中可以看出，在 200 K 下测得的试样热导率拟合曲线斜率最大，对比其他 2 条拟合曲线不难发现，纳晶材料导热性质的尺度依赖效应在低温时更为显著。这主要是由于温度降低时，材料的热软化以及载流子振动幅度变小，以致低频长波载流子在热传递中起的作用越来越大，而低频长波载流子的散射更强，载流子自由程更长，从而导致整个纳晶界面热导率降低。

图 5 所示为 2 种试样热导率随烧结温度的变化规律，可以看出，随着烧结温度的增加，试样的热导率也随之增大。值得注意的是，纳晶 Cu-Ag 试样热导率拟合得到的直线斜率明显大于由纳晶 Cu 试样热导率拟合得到的直线斜率，说明在同样的制备条件下，纳晶 Cu-Ag 双峰材料热导率的尺度依赖效应较之于纳晶 Cu 更加显著。对于纳晶 Cu-Ag 双峰材料而言，异质晶界的存在对载流子的影响非常大，另外，电子声子失配理论认为，载热粒子像平面波一样是连续体，当其跨越异质晶界时这种连续体受到很大程度的破坏。如图 6 所示，为纳晶 Cu-Ag 材料中导热载流子输运示意图，相比于同种物质晶界，声子或电子跨越异质晶界时在界面处的反射、散射和模转化概率更高，强度更大，进而致使载热子热输运能力降低，这也是纳晶 Cu-Ag 材料热导率尺度依赖效应大于纳晶 Cu 的重要原因之一。

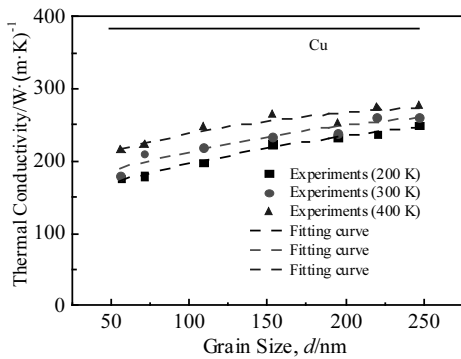


图 3 纳晶 Cu 热导率随晶粒尺寸及温度的变化关系

Fig.3 Variation of thermal conductivity of nc Cu with grain size and temperature

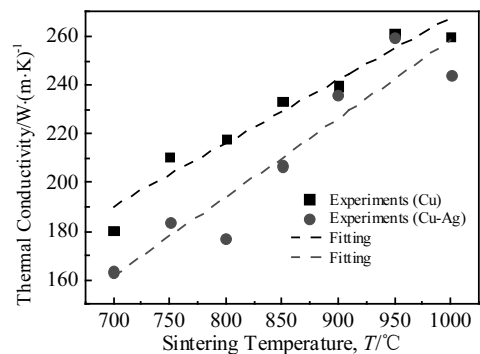


图 5 纳晶 Cu 和纳晶 Cu-Ag 双峰材料热导率随烧结温度的变化

Fig.5 Variation of the thermal conductivity of samples with the sintering temperature

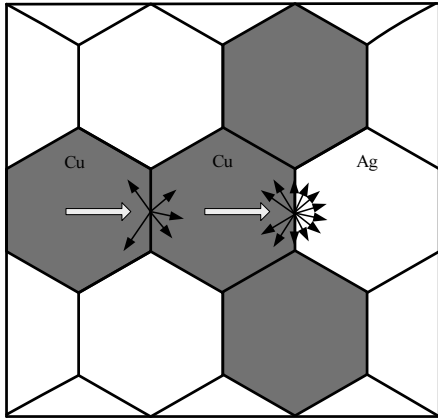


图 6 纳晶 Cu-Ag 导热载流子运输散射模拟

Fig.6 Physical model of the electron (phonon) scattering

2.2 模拟结果及分析

晶粒的生长是提高纳晶材料热导率至关重要的因素，与粗晶材料相比，纳晶 Cu-Ag 双峰材料晶粒内部和异质晶界处载流子散射引起的热传导迟滞现象与晶粒尺寸密切相关。载热子在晶界处发生碰撞和干扰，其重要形式为电子-晶界的碰撞，这个过程可视为载热子的弹性碰撞。电子-晶界碰撞将改变载热子的传播频率、传播方向、载流子群速度等^[30]，增加弛豫时间，阻碍了传热过程的进行，在晶界处产生边界热阻（卡皮查热阻）；另外，载流子在晶粒内部同样存在相互碰撞作用，破坏了载流子运输的连续性，这种迟滞作用即为晶粒内部热阻。因此，在热传导过程中，晶粒内部及晶粒边界处会产生温度降，尤其是在边界处会发生温度的突然变化，即温度跳跃^[20]。

假设研究对象近似为黑体，即载热子的性质与频率无关，载流子平均自由行程 (l_0)、群速度等均采用在频率空间积分后所得的平均值。对 l_0 进行无量纲化 $K_n=l_0/d$ ，其中 d 为晶粒尺寸。则随着数值 K_n 的增加载流子边界散射发生的概率大大增强，载热子弹道运输特征也随之增强，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，造成晶界处温度跳跃，而不是在晶粒内部产生温度梯度。另外，异质晶界是结构和取向不同的 2 种物质晶粒之间的界面，原子排列从一个取向过渡到另一个取向，载热子失配是造成晶界温度跳跃又一重要因素。综上所述，图 7 所示为纳晶 Cu-Ag 双峰材料内部两晶粒间温度分布示意图，从图中看出，总温度降 ΔT_{total} 由 3 部分组成，

$$\Delta T_{total} = \Delta T_{gb} + \Delta T_{Cu} + \Delta T_{Ag} \quad (1)$$

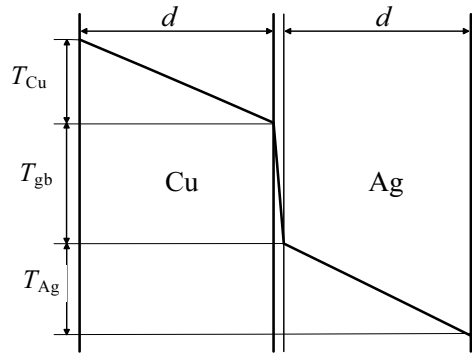


图 7 纳晶 Cu-Ag 晶粒间温度分布模型

Fig.7 Schematic representation of the one-dimensional temperature profile

式中， ΔT_{gb} 为晶界处温度降； ΔT_{Cu} 和 ΔT_{Ag} 分别表示 Cu、Ag 晶粒内部温度降。

由以上结论可知，此时基于唯象的 Fourier 定律已不再有效。纳晶材料有效热导率随晶粒尺寸的变化规律可以用式 (2) 来表示

$$k \propto d^\alpha \quad (2)$$

式中， α 表示边界散射程度的大小^[31]，可以看出纳晶材料导热系数是关于晶粒尺寸的函数， $k=f(d)$ 。到目前为止，大量的文献致力于微纳米薄膜、纳晶材料等导热系数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。本实验结合弹道输运理论特性引入和改进了卡皮查热阻模型，并针对温度在 300 K 的环境下纳晶 Cu-Ag 材料运用模拟结果来与实验对照和分析。

图 8 所示为建立的 Cu、Ag 晶粒间热运输模型，假设纳晶 Cu-Ag 合金物性参数各向同性且晶粒具有相同的几何外形，则选取图中虚线框部分（一个几何周期）为热传导研究对象，晶粒之间导热热阻可看成由 3 部分组成，即 Cu 晶体内部热阻 $R_{intra,Cu}$ 、Ag 晶体内部热阻 $R_{intra,Ag}$ 和异质晶界热阻 R_{inter} 。因此，一个热传导几何周期总的热阻 R_{sum} 可表达为

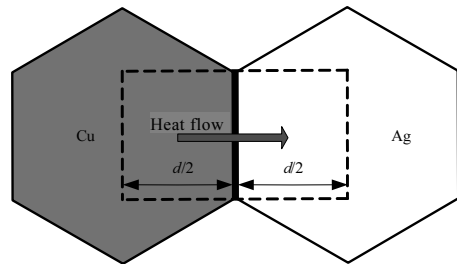


图 8 2 种晶粒间热运输模型

Fig.8 Heat transfer model across two grains

$$R_{\text{sum}} = R_{\text{intra,Cu}} + R_{\text{intra,Ag}} + R_{\text{inter}} \quad (3)$$

纳晶 Cu-Ag 有效热导率可以描述为

$$k_{\text{eff}} = \frac{d}{R_{\text{sum}}} = \frac{d}{R_{\text{intra,Cu}} + R_{\text{intra,Ag}} + R_{\text{inter}}} \quad (4)$$

式中, k_{eff} 为纳晶 Cu-Ag 双峰材料有效热导率, $\text{W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$ 。进一步推导可得到 k_{eff} 的表达式

$$k_{\text{eff}} = \frac{d}{\frac{d}{2} / k_{\text{intra,Cu}} + \frac{d}{2} / k_{\text{intra,Ag}} + R_{\text{inter}}} \quad (5)$$

式中, $k_{\text{intra,Cu}}$ 为纳晶铜晶粒内部热导率; $k_{\text{intra,Ag}}$ 为纳晶银晶粒内部热导率。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^[32]

$$k_{\text{intra}} = \frac{1}{3} \sum_{\text{pol}} C v l_{\text{eff}} \omega \quad (6)$$

式中, C 为电子比热或声子的比热; ω 为载流子角频率; v 为电子或声子群平均速度; l_{eff} 为电子或声子有效自由行程。铜晶粒和银晶粒电子平均自由行程分别为 39 和 52 nm^[33]。对于金属材料而言, 由于电子自由行程 l_{E0} 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 1 个数量级和 3 个数量级, 电子热导率远大于声子热导率。因此, 根据文献[23], 则有

$$k_{\text{intra}} = \frac{k_0}{1 + l_{\text{E,0}}/d^\alpha} \quad (7)$$

通过式(5)和式(7)结合, 可得纳晶材料有效热导率的表达式:

$$k_{\text{eff}} = \frac{2}{\frac{k_{\text{Cu,0}}/(1+l_{\text{Cu,0}}/d^\alpha) + k_{\text{Ag,0}}/(1+l_{\text{Ag,0}}/d^\alpha)}{k_{\text{Cu,0}} \cdot k_{\text{Ag,0}} / [(1+l_{\text{Cu,0}}/d^\alpha) \cdot (1+l_{\text{Ag,0}}/d^\alpha)]} + 2R_{\text{inter}}/d} \quad (8)$$

式中, $k_{\text{Cu,0}}$ 为粗晶铜块材热导率, 为 $401 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$; $k_{\text{Ag,0}}$ 为粗晶银块材热导率, 为 $429 \text{ W}\cdot(\text{m}\cdot\text{K})^{-1}$; 在这里 α 取值范围通常在 1/2 到 3/4 之间^[34], 本实验 α 取值为 0.72。假设 $l_{\text{Cu,0}}=l_{\text{Ag,0}}=l_0$, 式 (8) 可进一步简化为

$$k_{\text{eff}} = \frac{2k_{\text{Cu,0}}/(1+l_0/d^\alpha)}{1.92 + 2k_{\text{Cu,0}}[R_{\text{inter}}/(1+l_0/d^\alpha)]/d} \quad (9)$$

式中, 晶粒边界热阻 R_{inter} 显然与晶粒尺寸 d 相关。因此, 纳晶 Cu-Ag 晶粒间有效热导率可认为是一个关于晶粒尺寸 d 的函数, $k_{\text{eff}}=f(d)$ 。尽管方程 (9) 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机率也极大地增加, 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, 晶粒间势容的损耗也大幅度增高。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

$$R_{\text{inter}} = \frac{\overline{R_0}}{d^\alpha} \quad (10)$$

式中, \overline{R} 为粗晶铜与银 2 种块材导热热阻的平均值。对于金属铜、银而言, 其是一个数量级为 10^{-9} 的常数, 在这里以晶粒尺寸为 $1 \mu\text{m}$ 粗晶铜银为基准, 取 $\overline{R}=24 \times 10^{-9}$ 。由式 (9) 和 (10) 可以得到如下有效热导率表达式

$$k_{\text{eff}} = \frac{2k_{\text{Cu,0}}/(1+l_0/d^\alpha)}{1.92 + 2k_{\text{Cu,0}}[(R_0/d^\alpha)/(1+l_0/d^\alpha)]/d} \quad (11)$$

在该模型下, 可以看出纳晶双峰材料热导率是关于晶粒尺寸的函数, $k_{\text{eff}}=f(d)$ 。在定常的 $k_{\text{Cu,0}}$ 、 \overline{R} 、 l_0 的条件下, 运用方程 (11) 对纳晶 Cu-Ag 双峰材料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 Cu-Ag 双峰材料导热特性提供了具有指导意义的理论依据。在图 9 中, 使用本实验模型计算纳晶 Cu-Ag 双峰材料的热导率, 并与实验值进行对比, 可以看出, 2 种纳晶 Cu 与纳晶 Cu-Ag 合金热导率远远低于粗晶材料值。在同一尺度范围内, 纳晶 Cu-Ag 双峰材料试样热导率测量值总体上低于纳晶 Cu 试样热导率测量值; 同时, 纳晶 Cu 热导率测量值及其拟合得到的红色虚线都明显高于纳晶 Cu-Ag 合金热导率测量值。另外, 随着晶粒尺寸的增加, 纳晶 Cu-Ag 热导率也随之增大。在晶粒尺寸 $d < 300 \text{ nm}$ 时, 二者关系变化剧烈, 此时弹道输运型热传导为整个传热过程的主要形式, 传热特性的尺度依赖效应显著; $d > 300 \text{ nm}$ 时, 图中曲线斜率逐渐减小, 明显变缓, 此时扩散输运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。理论上, 随着晶粒尺寸的继续增大, 弹道输运型热传导完全退化为扩散输运型热传导, 晶界对电子的散射作用相对较弱, 纳晶 Cu-Ag 双峰材料热导率将逐渐逼近图中虚线。但另一方面, 由于合金材料内部始终存在异质晶界, 其对载流子输运过程的改变和干扰不可忽略。所以, 当晶粒尺寸的增大, 晶界对载热粒子的散射影响减小, 异质晶界引起的载流子失配效应会成为影响纳晶双峰合金材料导热性质的主要因素。总之, 对比试验测定结果和模型的拟合预测结果可以看出, 二者趋势基本一致。证实了卡皮查热阻在模拟纳晶 Cu-Ag 双峰材料热导率过程中的可靠性。

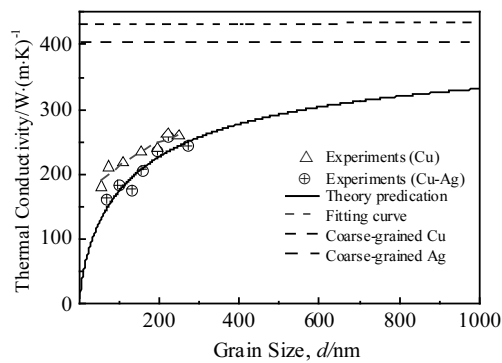


图9 热导率与晶粒尺寸的关系

Fig.9 Relationship between grain size and thermal conductivity

3 结 论

1) 2种纳晶材料导热性能存在显著的尺度依赖效应, 热导率随晶粒尺寸的增加而增加。在同一尺度范围内纳晶金属材料热导率随温度的增加而增加, 并且在低温环境下, 这种尺度依赖效应更加剧烈。

2) 基于卡皮查热阻理论提出了一种可靠的理论模型来描述由于纳晶 Cu-Ag 双峰材料晶粒尺寸处于临界尺度以下所显现出来的尺度依赖效应, 该模型能够比较合理地对比纳晶 Cu-Ag 热导率进行估算并清晰地反映出纳晶 Cu-Ag 热导率的尺寸效应; 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, 简化了繁杂的计算过程。能够合理地预测纳晶材料在不同尺度范围的热导率数值, 对于功能材料热输运性能调控和热设计具有重要实用价值。

参考文献 References

- [1] Lu L, Chen X, Huang X *et al. Science*[J], 2009, 323(5914): 607
- [2] Shen Y F, Lu L, Lu Q H *et al. Scripta Mater*[J], 2005, 52(10): 989
- [3] Tang C H, Cheng F T, Man H C. *Surf Coat Tech*[J], 2004, 182(2-3): 300
- [4] Rapallo A, Rossi G, Ferrando R *et al. J Chem Res*[J], 2005, 122(19): 194 308
- [5] Miyazawa T, Fujii T, Onaka S *et al. J Mater Sci*[J], 2011, 46(12): 4228
- [6] Zhou Y M, Zhang D M. *J Power Sources*[J], 2015, 278: 396
- [7] Fan G J, Choo H, Liaw P K. *Acta Mater*[J], 2006, 54(7): 1759
- [8] Wang Y M, Ma E. *Acta Mater*[J], 2004, 52(6): 1699
- [9] Meyer M A, Mishra A, Benson D J. *Progr Mater Sci*[J], 2006, 51(4): 427
- [10] Fernandes V, Mossaneck R J O, Schio P *et al. Phys Rev B*[J], 2009, 80(3): 035 202
- [11] Ghodake J S, Kambale R C, Salvi S *et al. J Alloy Compd*[J], 2009, 486 (1-2): 830
- [12] Wang S, Brooks I, Mccrea J L. *Adv Mater Res*[J], 2011, 409: 561
- [13] Hua Yuchao(华钰超), Cao Bingyang(曹炳阳). *Acta Physica Sinica*(物理学报)[J], 2015, 64(14): 244
- [14] Poudel B, Hao Q, Ma *et al. Science*[J], 2008, 320(5876): 634
- [15] Xie W J, Tang X F, Yan Y G *et al. Appl Phys Lett*[J], 2009, 94(10): 102 111
- [16] Ma X Y, Zhang X, Lu Q M *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2012, 41(6): 1097
- [17] Biswas K, He J, Zhang Q *et al. Nat Chem*[J], 2011, 3(2): 160
- [18] Balandin A A, Ghosh S, Bao W Z *et al. Nano Lett*[J], 2008, 8(3): 902
- [19] Bed P, Qing H, Yi M *et al. Science*[J], 2008, 320(5876): 634
- [20] Yang H S, Bai G R, Thompson L J *et al. Acta Mater*[J], 2002, 50(9): 2309
- [21] Fuchs K. *Proc Cambridge Philos Soc*[J], 1938, 34(1): 100
- [22] Sondheimer E H. *Advan Phys*[J], 1952, 1(1): 1
- [23] Nan C W, Birringer R. *Phys Rev B*[J], 1998, 57(14): 8264
- [24] Stojanovic N, Maithripala D H S, Berg J M *et al. Phys Rev B*[J], 82(7): 2283
- [25] Dong H, Wen B, Melnik R. *Sci Rep*[J], 2014, 4: 7037
- [26] Liu Y G, Ju R Y. *J Mater Res*[J], 2015, 30(11): 1836
- [27] Meyers M A, Mishra A, Benson D. *J Mater Sci*[J], 2006, 51(4): 427
- [28] Liu Y G, Zhou J Q, Shen T D *et al. Mater Res*[J], 2011, 26(14): 1734
- [29] Darling K A, Vanleeuwen B K, Koch C C *et al. Mater Sci Eng*[J], 2010, 527(15): 3572
- [30] Jeng M S, Yang R G, David S *et al. J Heat Transfer*[J], 2008, 130(4): 042 410
- [31] Yang N, Zhang G, Li B. *Nano Today*[J], 2010, 5(2): 85
- [32] Wang Z, Alaniz J E, Jang W *et al. Nano Lett*[J], 2011, 11(3): 2206
- [33] Stojanovic N, Maithripala D H S, Berg J M *et al. Phys Rev B*[J], 2010, 82(7): 075 418
- [34] Gurevich V L. *Transport in Phonon Systems*[M]. North-Holland: Elsevier Science Pub Co, 1986: 46

Thermal Conductivity Behavior of Bimodal Nanocrystalline Cu-Ag Material

Liu Yingguang, Zhang Shibing, Han Zhonghe

(North China Electric Power University, Baoding 071003, China)

Abstract: Bimodal nanocrystalline (nc) Cu-Ag composites and nc Cu were prepared by a high pressure sintering method in an argon atmosphere. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The thermal conductivity of the samples with an average grain size from 50 nm to 270 nm was measured at 200~400 K by a laser method. The results show that the thermal conductivity of nc Cu-Ag and nc Cu increases with the grain size or temperature increasing. At 300 K, the thermal conductivity of the bimodal nc Cu-Ag with an average grain size of 150 nm is 163.45 W/m·K, which is 40.7% and 38.1% of that of the coarse grain Cu and Ag, respectively. The thermal conductivity of the samples was also measured by the modified Kapitza thermal resistance model and the theoretical calculations are in good agreement with experimental results. The thermal conductivity of bimodal nc Cu-Ag is much lower than that of monocrystalline Cu/Ag bulks. It is concluded that the thermal conductivity of bimodal nc Cu-Ag is increased with the grain size increasing, which exhibits an obvious size effect in a certain grain size range.

Key words: bimodal nanocrystalline Cu-Ag; thermal conductivity; grain size; Kapitza resistance

Corresponding author: Liu Yingguang, Ph. D., School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, P. R. China, Tel: 0086-312-7522541, E-mail: liuyingguang@ncepu.edu.cn