

19 Термическое сопротивление границы раздела фаз композита алмаз—медь с высокой теплопроводностью

© А.М. Абызов¹, С.В. Кидалов², Ф.М. Шахов²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: andabyz@mail.ru, kidalov@mail.ioffe.ru.

(Поступила в Редакцию 16 мая 2011 г.)

Композиционный материал с высокой теплопроводностью получен капиллярной инфильтрацией меди в слой частиц алмаза размером $400\ \mu\text{m}$ с предварительно нанесенным покрытием. Измерен коэффициент теплопроводности композита, который с ростом толщины покрытия от 110 до 480 nm снижается от 910 до $480\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Расчет термического сопротивления границы раздела наполнитель/матрица R и коэффициента теплопроводности слоя покрытия λ_i по моделям дифференциальной эффективной среды, Лихтенекера и Хашина дает близкие численные значения R и $\lambda_i \approx 1.5\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Минимальная толщина покрытия $h \sim 100\ \text{nm}$, обеспечивающая получение композита и максимальную его теплопроводность, соизмерима с длиной свободного пробега носителей тепла в алмазе (фононы) и в меди (электроны). Тепловая проводимость системы алмаз—покрытие карбида вольфрама—медь при этой толщине h оценена как $(0.8-1) \cdot 10^8\ \text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$ и находится на верхнем уровне значений, характерных для совершенных границ раздела диэлектрик—металл.

Работа выполнена при частичной (С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов) финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (грант № 09-08-01200-а) и Министерства образования и науки РФ (госконтракт 16.740.11.0216).

1. Введение

Для изготовления теплоотводов, теплорассеивателей, работающих при экстремальных тепловых нагрузках в различных областях техники (электроника, ядерная энергетика, ускорители элементарных частиц), требуются материалы с высокой теплопроводностью. Одним из путей решения данной задачи является создание композиционных материалов на основе алмаза [1]. Среди твердых веществ, не имеющих выраженной анизотропии, алмаз обладает рекордной теплопроводностью при комнатной температуре — до $2300\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [2]. Изготовление изделий целиком из алмаза технически сложно, и они имеют весьма высокую стоимость (более $1000\ \text{USD}/\text{cm}^3$ для массивного монокристаллического алмаза, поликристаллического CVD-алмаза теплофизического назначения [3]). Поэтому в настоящее время активно ведутся разработки композиционных алмазсодержащих материалов с дисперсным алмазным наполнителем, в частности с металлической матрицей Ag, Cu, Al [4]. При этом использование компонентов с высокой теплопроводностью еще не гарантирует высокую теплопроводность композита, так как требуется обеспечить низкое термическое сопротивление на границах раздела фаз. Известен ряд работ [5,6], в которых при попытке получения композита с высокой теплопроводностью из алмазных частиц на медной связке теплопроводность композита оказалась ниже или на уровне теплопроводности металла мат-

рицы ($390\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). Алмазно-металлические композиты с частицами алмаза размером $100-450\ \mu\text{m}$ с медной или серебряной матрицей, обладающие высокой теплопроводностью ($640-970\ \text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), получены методами инфильтрации или спекания при ультравысоком давлении более 1 GPa [7] либо при давлениях 1–100 МПа из расплавов Cu, Ag, содержащих карбидообразующие добавки (B, Cr, Si) [8–10]. При этом тепловая проводимость границы алмаз/металл, рассчитанная по схемам эффективного среднего поля (уравнение Хассельмана—Джонсона) или дифференциальной эффективной среды (DEM), составляла $(3-9) \cdot 10^7\ \text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$.

Нами разработан метод получения алмаз-медных и алмаз-серебряных композитов высокой теплопроводности, заключающийся в предварительном нанесении вольфрамового покрытия на частицы алмаза с последующей капиллярной инфильтрацией расплава Cu или Ag без приложения давления. Толщина покрытия составляет около ста или нескольких сотен нанометров, состав покрытия может варьироваться в пределах $\text{W}-\text{W}_2\text{C}-\text{WC}$ [11]. Карбиды обеспечивают адгезию покрытия к алмазу. Металлический вольфрам и карбиды вольфрама хорошо смачиваются медью и серебром, алмаз же расплавов Cu или Ag не смачивается [12]. Кроме того, вольфрам и его карбиды практически нерастворимы в расплаве меди и в расплаве серебра. Поэтому вольфрамовые покрытия на алмазе обеспечивают возможность получения композита путем спонтанной ин-

филтрации. Теплопроводность вольфрама и его карбидов выше, чем у других карбидообразующих элементов, таких, как Ti, Cr, Zr и др. [13]. В итоге при достаточно малой толщине вольфрамового покрытия на алмазе обеспечивается высокая теплопроводность композита ($> 600 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для наполнителя из технического алмаза с теплопроводностью $\sim 1500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, с размером частиц $\geq 100 \mu\text{m}$) [11].

2. Экспериментальная часть

В настоящей работе использован порошок алмаза SDB 1085 35/45 (De Beers) со средним размером частиц $400 \mu\text{m}$. Зерна SDB 1085 35/45 представляют собой ограниченные монокристаллы кубо-октаэдрической формы желтовато-зеленоватого цвета. Их собственная теплопроводность оценена как $1000\text{--}2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [11]. Покрытие на частицы алмаза наносили диффузионным методом [14,15] при $900\text{--}1100^\circ\text{C}$. После осаждения покрытий дополнительный отжиг (термообработку) не проводили. Инфильтрацию меди в плотный слой частиц алмаза с предварительно нанесенным покрытием проводили в вакууме при 1130°C . Образцы композитов получены в виде цилиндров $\varnothing 5 \times 24 \text{ mm}$, а также пластин $3 \times 10 \times 16 \text{ mm}$. Пикнометрическая плотность композита составила $5.42\text{--}5.59 \text{ g/cm}^3$, расчетная закрытая пористость — менее 3%; объемная доля алмаза в композите $0.61\text{--}0.63$.

Порошок алмаза с нанесенным покрытием и полученные композиты исследовали методом рентгеновской дифракции. В осажденных покрытиях доминирует металлический вольфрам, а содержание карбидов W_2C , WC незначительно. На дифрактограммах композита регистрируются фазы алмаза, меди и карбидов вольфрама, W отсутствует или содержание его мало. Следовательно, высокотемпературный нагрев в процессе инфильтрации меди приводит к сильной карбидизации покрытия за счет взаимодействия металлического покрытия с углеродом алмазных частиц.

Коэффициент теплопроводности цилиндрических образцов композита измеряли методом стационарного аксиального теплового потока при температуре около 70°C . Подробно о получении композита, определении толщины покрытия и свойств композита (включая измерение теплопроводности) см. [11].

Толщину покрытий на алмазе варьировали от 110 до 470 nm , при этом теплопроводность композита снижалась от 910 до $480 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. При толщине покрытия менее 100 nm получить композит не удавалось, либо его качество было плохим (присутствовали раковины, зерна алмаза выкрашивались). Этот результат согласуется с данными исследований зависимости угла смачивания расплавами металлов тонких металлических пленок, нанесенных на неметаллические подложки [12], когда при уменьшении толщины пленок ниже $\sim 100 \text{ nm}$

происходило резкое повышение контактного угла, т.е. ухудшение смачивания.

3. Расчеты

В работе [16] нами путем оценочного расчета было показано, что толщина h покрытия карбидообразующего элемента на алмазе не должна значительно превышать 100 nm , в противном случае теплопроводность композита существенно снижается за счет термического сопротивления слоя покрытия h/λ_i , где λ_i — коэффициент теплопроводности покрытия.

Теплопроводность композита зависит также от размера частиц наполнителя. С уменьшением размера частиц в металлической матрице теплопроводность композита падает вследствие экстенсивного увеличения границы раздела наполнитель/матрица, имеющей определенное термическое сопротивление. Существует критический размер частиц наполнителя: при размере частиц алмаза ниже критического теплопроводность композита становится ниже теплопроводности матрицы. Для изолированных сферических частиц в матрице с более низкой теплопроводностью критический диаметр частиц наполнителя составляет [17]

$$D^* = \frac{2}{G(\lambda_m^{-1} - \lambda_f^{-1})}, \quad (1)$$

где $G[\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}]$ — тепловая проводимость границы раздела; λ_m и $\lambda_f[\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$ — коэффициенты теплопроводности матрицы и наполнителя соответственно. Расчет по уравнению (1) для алмаза с теплопроводностью $\lambda_f = 1500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ в медной матрице ($\lambda_m = 390 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) показывает, что критический размер частиц алмаза D^* составляет $11 \mu\text{m}$ при $G = 1 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ и $35 \mu\text{m}$ при $G = 3 \cdot 10^7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Таким образом, при использовании монодисперсного наполнителя размер частиц алмаза должен составлять приблизительно не менее $50\text{--}100 \mu\text{m}$, иначе изготовление композита теряет смысл ввиду его недостаточно высокой, по сравнению с материалом матрицы, теплопроводности.

Структура композита схематически представлена на рис. 1. Характерный размер областей наполнителя (частиц алмаза) составляет несколько сотен μm , соответственно размер областей матрицы (пространство между

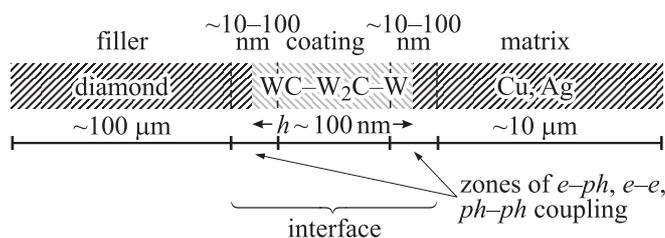


Рис. 1. Структура композита.

Таблица 1. Удельное электрическое сопротивление и коэффициент теплопроводности при комнатной температуре для чистых массивных материалов [13]

Вещество	Cu	W	WC	W ₂ C	алмаз
$\rho, \mu\Omega \cdot \text{cm}$	1.74	5.50	19.2	81.0	$> 10^{16}$ (I, IIa)
$\lambda, \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	392	174	121	—	900 (I), 2400 (IIa)

Примечание. I, IIa — разновидности алмаза согласно общепринятой классификации, различающиеся типом и содержанием дефектов структуры.

плотно упакованными частицами) — порядка десяти (десятков) μm . Толщина покрытия (от 0.1 μm) существенно меньше размеров областей наполнителя и матрицы. Тепло в алмазе проводится фононами, т.е. за счет колебаний атомов, а в металлической меди — преимущественно электронами. Вольфрам и карбиды вольфрама имеют достаточно высокую электропроводность (см. табл. 1), поэтому теплоперенос через покрытие осуществляется как фононами, так и электронами.

В переходных зонах матрица/покрытие и алмаз/покрытие (рис.1) идут процессы электрон-фононного (e-ph), электрон-электронного (e-e) и фонон-фононного (ph-ph) взаимодействия. Длина этих переходных зон соизмерима с длиной свободного пробега носителей в соответствующих массивных материалах при комнатной температуре: $\sim 100 \text{ nm}$ для фононов в монокристаллическом алмазе [18] и 42 nm для электронов в меди [19]. Таким образом, минимальная толщина покрытия около 100 nm оказывается соизмеримой с длиной свободного пробега носителей в наполнителе и матрице, а также с длиной переходных зон. В настоящее время предлагаются различные модели, описывающие механизм теплопереноса в гетерогенных системах, например, модель акустического рассогласования с учетом рассеяния SMAMM для границы раздела алмаз/алюминий [20]. Их проверку осуществляют путем сравнения значений термического сопротивления, рассчитанных *ab initio*, и найденных из эксперимента. Термическое сопротивление границы раздела может быть измерено непосредственно для таких объектов, как контактирующие массивные твердые тела или пленки на подложках [21], либо рассчитано по опытным данным о теплопроводности композита, как будет показано ниже.

Поскольку толщина покрытия и переходных зон наполнитель/покрытие, матрица/покрытие гораздо меньше, чем размер областей наполнителя и матрицы, мы можем в качестве первого приближения рассматривать покрытие с переходными зонами как единую границу раздела наполнитель/матрица. Общее термическое сопротивление складывается из термического сопротивления слоя покрытия h/λ_i и термического сопротивления поверхностей покрытия R_b (переходные зоны алмаз/покрытие, медь/покрытие):

$$R = \frac{h}{\lambda_i} + R_b \quad (2)$$

Отметим, что в баллистически-диффузионной модели эффективной среды для тонкой пленки [22] слагаемому h/λ_i в уравнении (8) соответствует диффузное термическое сопротивление, а второму слагаемому R_b — баллистическое сопротивление $4l/(3\lambda_i)$, где l — средняя длина свободного пробега фононов.

Для определения термического сопротивления границы раздела наполнитель/матрица использованы следующие модели.

1. Модель дифференциальной эффективной среды DEM. До последнего времени обычно использовалось уравнение Хассельмана–Джонсона [23], однако было показано [24], что более корректные результаты дает уравнение DEM (3).

$$1 - \nu_f = \frac{\frac{\lambda_f}{\lambda_m(1+B)} - \frac{\lambda}{\lambda_m}}{\frac{\lambda_f}{\lambda_m(1+B)} - 1} \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_m} \right)^{-1/3}, \quad (3)$$

где ν_f — объемная доля наполнителя; λ_m , λ_f и λ — коэффициенты теплопроводности матрицы (меди), наполнителя (алмаза) и композита соответственно; $B = 2\lambda_f/(G \cdot D)$; D — диаметр частиц наполнителя.

2. Модифицированное уравнение Лихтенекера (4)

$$\lambda = \frac{\left(\nu_m \lambda_m + \frac{\nu_f \lambda_f}{(1+B)} \right)^{1/2}}{\left(\frac{\nu_m}{\lambda_m} + \frac{\nu_f(1+B)}{\lambda_f} \right)^{1/2}}. \quad (4)$$

Уравнение (4) было получено из уравнения Лихтенекера (4a) [25] для систем типа замкнутых включений в матрице, в котором для учета термического сопротивления границы раздела произведена замена λ_f на $\lambda_f/(1+B)$

$$\lambda = \frac{(\nu_m \lambda_m + \nu_f \lambda_f)^{1/2}}{\left(\frac{\nu_m}{\lambda_m} + \frac{\nu_f}{\lambda_f} \right)^{1/2}}. \quad (4a)$$

Уравнение Лихтенекера в настоящее время применяется редко. Следует, однако, отметить, что уравнение (4a) одно из немногих среди предложенных для описания теплопроводности композитов и смесей удовлетворяет требованиям математической проверки на четность, монотонность и пределы функции [26]. Кроме того, уравнение вида (4a) строго выведено для двумерного двухфазного композита [27].

3. Модель Хашина [28] сферических частиц в тонкой оболочке внутри матрицы

$$\frac{\lambda}{\lambda_m} = 1 + \frac{\nu_p}{\frac{1}{\left(\frac{\kappa}{\lambda_p} \right) \cdot \frac{\lambda_p}{\lambda_m} - 1} + \frac{1 - \nu_p}{3}}, \quad (5)$$

$$\frac{\kappa}{\lambda_p} = \frac{1 - 2\varepsilon \cdot \left(1 - \frac{\lambda_i}{\lambda_p} \right)}{1 + \frac{\varepsilon}{(\lambda_i/\lambda_p)}}, \quad (6)$$

где $\kappa, \text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ — теплопроводность частиц с оболочками, которые рассматриваются как наполнитель;

индексы i, p, m относятся к оболочкам, частицам и матрице соответственно; $\varepsilon = 2h/D$ — отношение толщины оболочки к радиусу частиц. Следует отметить, что в первоисточнике [28] формула (6) приведена с опечаткой. Уравнения (5,6) были предложены Хашиным исходя из широко известного уравнения Хашина–Штрикмана [29] для учета термического сопротивления на границе раздела двух фаз с выделением некоего переходного слоя на этой границе. Мы будем рассматривать покрытие на частице алмаза в качестве такой оболочки.

Выбор моделей (3) и (4) обоснован, кроме того, ранее полученными результатами. В работе [30] нами был получен композит алмаз–парафин из того же алмаза SDB 1085 35/45 с той же объемной долей 0.62, но с парафиновой матрицей, обладающей низкой теплопроводностью $0.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Проведенные в [30] расчеты по различным аналитическим уравнениям показали, что наибольшее приближение к экспериментальному значению теплопроводности композита алмаз–парафин $11 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ дает модель DEM, а полное совпадение расчетного и экспериментального значения λ достигается при использовании модифицированного уравнения Лихтенекера (4) (теплопроводность алмаза $1000\text{--}2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, тепловая проводимость границы алмаз/парафин $G = (2\text{--}3) \cdot 10^6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$).

4. Результаты

Из условия наличия термического сопротивления границы раздела ($R > 0$) по максимальной теплопроводности композита, которая составляла $(907 \pm 11) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при $h = 110 \text{ nm}$, была найдена нижняя граница коэффициента теплопроводности алмаза. Как показали расчеты, $\lambda_f > 1400 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ по модели DEM (уравнение (3)) и $\lambda_f \geq 1600 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ при использовании уравнения Лихтенекера (уравнение (4)).

Результаты расчета модели DEM представлены на рис. 2, *a*. Для значения $\lambda_f = 1500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, которое находится около нижней границы, термическое сопротивление границы раздела R растет линейно с толщиной покрытия h , что соответствует уравнению (2). Однако для прямой, проведенной по опытным точкам, значение коэффициента R_b при этом отрицательно. Интерполяционная прямая сместится и будет выходить из начала координат ($R_b = 0$), если принять $\lambda_f = 2500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (пунктир на рис. 2, *a*), но такое значение теплопроводности алмаза явно выходит за диапазон возможных значений. Найденное по угловому коэффициенту dR/dh значение теплопроводности покрытия почти не зависит от вводного значения λ_f . $\lambda_i = 1.49\text{--}1.43 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для $\lambda = 1400\text{--}2500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Расчет по уравнению Лихтенекера (4) также дает линейную зависимость термического сопротивления

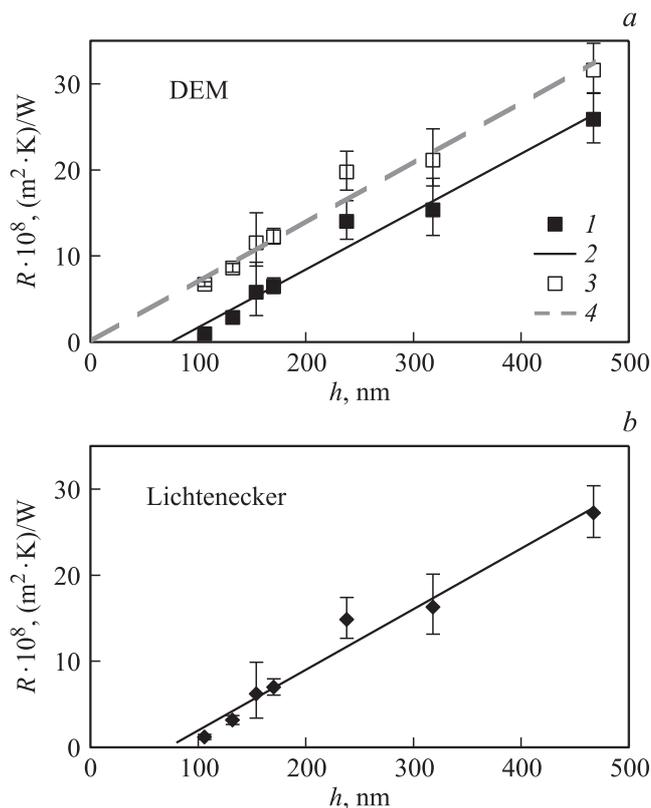


Рис. 2. Термическое сопротивление $R = 1/G$ границы раздела композита алмаз–медь в зависимости от толщины вольфрамового покрытия на алмазном наполнителе. Расчет R : *a* — по уравнению (3) для $\lambda_f = 1500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (1,2) и $\lambda_f = 2500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (3,4); *b* — по уравнению (4) для $\lambda_f = 1700 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (1,2). Планки погрешности R соответствуют доверительным интервалам измеренных значений теплопроводности композита λ при доверительной вероятности 0.95. Коэффициент корреляции $r^2 = 0.97$ для серий $R(h)$ с темными точками.

границы раздела от толщины покрытия с отрицательным коэффициентом R_b — см. рис. 2, *b* (расчет для $\lambda_f = 1700 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Угловым коэффициентом этой зависимости практически тот же самый, что и в случае расчета по уравнению DEM (3), перерасчет по (2) дает $\lambda_i = 1.43 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Таким образом, две модели, различные по своему физическому смыслу и по математической форме уравнений, — схема дифференциальной эффективной среды и метод конструирования функций Лихтенекера — дают одинаковые значения коэффициента теплопроводности покрытия $\lambda_i = 1.4\text{--}1.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Полученные результаты — линейный характер зависимости $R(h)$, отрицательное значение R при экстраполяции к нулевой толщине покрытия и приближительное постоянство расчетного значения теплопроводности покрытия λ_i — не изменяются при варьировании коэффициента теплопроводности алмаза в диапазоне возможных значений $\sim 1500\text{--}2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Совпадение значений термического сопротивления R , рассчитанных

с использованием двух различных моделей — DEM и Лихтенекера — наблюдается при близких вводных значениях λ_f : $1500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ в модели DEM и $1700 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ в модели Лихтенекера (рис. 2). Эти принятые значения собственной теплопроводности алмаза близки к оценкам коэффициента теплопроводности высококачественных синтетических алмазов из других источников [8,10].

Любопытно, что модель Хашина (5,6) приводит к такому же результату. Варьирование параметра λ_p показывает, что с ростом λ_p до $\sim 2000 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ расчетное значение λ_i перестает зависеть от толщины покрытия, и при $\lambda_p = 2500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ теплопроводность покрытия принимает значение $(1.5 \pm 0.3) \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ независимо от толщины покрытия h .

5. Обсуждение

Теплопроводность монокарбида вольфрама составляет $121 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (см. табл. 1 [13]), для спеченных и прессованных материалов в справочнике [31] приводятся следующие значения: WC — $29 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, W₂C — $36 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Полученное нами для покрытия на алмазе в составе композита расчетное значение теплопроводности $1.4\text{--}1.5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ гораздо ниже. Вероятно, это объясняется мелкозернистой структурой покрытия (рассеянием носителей на границах зерен).

Экстраполяция к отрицательному значению термического сопротивления R при нулевой толщине покрытия h показывает, что в области $0 < h < 100 \text{ nm}$ зависимость $R(h)$ должна изменяться. В диапазоне толщин $0\text{--}100 \text{ nm}$ термическое сопротивление может принимать любое физически возможное значение, например $(0.1\text{--}1) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$. Нам не удалось получить композиты с покрытиями тоньше 100 nm путем спонтанной инфильтрации, однако такие композиты могут быть получены методом инфильтрации с приложением давления.

Значения тепловой проводимости G границы раздела алмаз–покрытие карбида вольфрама–медь для минимальной толщины покрытия 110 nm составляют $1 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ по расчету (3) для $\lambda_f = 1500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ и $8 \cdot 10^7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ по расчету (4) для $\lambda_f = 1700 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Этот уровень тепловой проводимости границы раздела соответствует максимальным значениям G , достигнутым при использовании других методов получения алмазно-металлических композитов на медной, серебряной или алюминиевой связке [7,8,10,20,24]. Расчет по модели акустического рассогласования Дебая дает для границы раздела алмаз/медь $G = 4.9 \cdot 10^7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ [32]. Были получены композиты алмаза с неметаллами, характеризующиеся следующими значениями тепловой проводимости границ раздела: алмаз/ZnS — $1.7 \cdot 10^7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, алмаз/кордиерит — $1.4 \cdot 10^7 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ [33]. Максимальное значение тепловой проводимости границы

Таблица 2. Тепловая проводимость G (в единицах $10^8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$) границ раздела при комнатной температуре [17,35]

Материал 1	Pb	Au	Al	Ti
BaF ₂	0.62	0.40	1.00	–
Al ₂ O ₃ (сапфир)	0.55	0.45	1.05	1.12
алмаз	0.31	0.40	0.46	1.00
SiC	–	–	1.46	–

раздела алмаза с другим материалом измерено для системы алмаз/кремний ($G \approx 3 \cdot 10^8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, поликристаллические пленки CVD-алмаза толщиной $\sim 10 \mu\text{m}$ на подложке монокристаллического кремния) [34]. Наши данные полезно также сопоставить с термическим сопротивлением границ раздела двух фаз для других разнородных материалов (табл. 2).

Видно, что для тройной системы алмаз–тонкая пленка карбида вольфрама–медь мы достигли верхнего уровня $10^8 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ тепловой проводимости, характерной для границ раздела диэлектрик–металл. Следует учитывать, что максимальные значения G достигаются при совершенном контакте фаз, а дефекты, которые легко могут возникнуть при формировании границы раздела, уменьшают ее проводимость.

Тепловая проводимость границы раздела металл/металл, где теплоперенос осуществляется преимущественно электронами, может быть рассчитана по закону Видемана–Франца (7), который связывает тепловую проводимость G и удельное электрическое сопротивление R_A границы раздела [36]:

$$\frac{G \cdot R_A}{T} = L, \quad (7)$$

где T, K — температура; $L = 2.45 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{W} \cdot \text{K}^{-2}$ — число Лоренца. Для границы раздела Cu–W измерено значение $R_A = 1.6 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{m}^2$ [37], соответственно расчет по (7) дает $G = 4.7 \cdot 10^9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$. Последнее значение в $50\text{--}100$ раз выше, чем приведенные в табл. 2. Вследствие электропроводности карбидов вольфрама (табл. 1) можно ожидать вклада электронов в теплопроводность, так что тепловая проводимость в композите на внешней стороне покрытия (карбид вольфрама–медь) будет иметь промежуточное значение между $1 \cdot 10^8$ и $5 \cdot 10^9 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

Это соответствует полученным данным о высокой тепловой проводимости сумарной границы раздела алмаз/покрытие/медь.

6. Заключение

Таким образом, разработанный метод получения алмаз-медных композитов путем капиллярной пропитки после нанесения вольфрамового покрытия обеспе-

чивает предельно высокие значения тепловой проводимости границы алмаз/медь при толщине покрытия около 100 nm; позволяет моделировать теплопроводность композита, включая проверку различных расчетных схем, варьируя толщину покрытия на алмазном наполнителе.

Проведенные на основе измеренной теплопроводности композитов расчеты по уравнениям DEM и Лихтенкера дают качественно одинаковые и количественно близкие результаты:

– термическое сопротивление границы раздела растет линейно с толщиной покрытия;

– термическое сопротивление стремится к нулю у нижнего предела толщины покрытия ~ 100 nm, при которой было возможно получить композит путем спонтанной инфильтрации без приложения давления и которая соизмерима с длиной свободного пробега носителей тепла в алмазе и в меди;

– исходя из диапазона физически возможных значений термического сопротивления границы раздела могут быть рассчитаны границы коэффициента теплопроводности алмаза (нижняя граница составляет $1400\text{--}1600 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ для использованного алмаза SDB 1085 35/45).

Список литературы

- [1] S.V. Kidalov, F.M. Shakhov. *Materials* **2**, 2467 (2009).
- [2] *High Thermal Conductivity Materials* / Eds S.L. Shinde, J.S. Goela. Springer, N. Y. (2006). 271 p.
- [3] Synthetic CVD diamond products from Element Six <<http://www.e6cvd.com>>.
- [4] ExtreMat —heat sink materials <<http://www.extremat.org/heat-sink-materials?Edition=en>>.
- [5] K. Hanada, K. Matsuzaki, T. Sano. *J. Mater. Process. Technol.* **153–154**, 514 (2004).
- [6] J. Barcena, J. Maudes, M. Vellvehi, X. Jorda, I. Obieta, C. Guraya, L. Bilbao, C. Jimenez, C. Merveille, J. Coletto. *Acta Astronaut.* **62**, 422 (2008).
- [7] K. Yoshida, H. Morigami. *Microelectron. Reliab.* **44**, 303 (2004).
- [8] T. Schubert, L. Ciupinski, W. Zielinski, A. Michalski, T. Weibgarber, B. Kieback. *Scripta Mater.* **58**, 263 (2008).
- [9] L. Weber, R. Tavangar. *Scripta Mater.* **57**, 988 (2007).
- [10] L. Weber, R. Tavangar. *Adv. Mater. Res.* **59**, 111 (2009).
- [11] A.M. Abyzov, S.V. Kidalov, F.M. Shakhov. *J. Mater. Sci.* **46**, 1424 (2011).
- [12] Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении / Под ред. Ю.В. Найдича. Наук. думка, Киев. (1991). 280 с.
- [13] F. Cardarelli. *Materials Handbook*. Springer, London (2008). Ch. 3, 10.
- [14] В.Г. Чуприна. Порошковая металлургия. 7, 34 (1992).
- [15] В.Г. Чуприна. Порошковая металлургия. 8, 57 (1992).
- [16] А.М. Абызов, С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов. *Материаловедение*. 5, 24 (2008).
- [17] L.C. Davis, B.E. Artz. *J. Appl. Phys.* **77**, 4954 (1995).
- [18] V.B. Efimov, L.P. Mezhov-Deglin. *Physica B* **263–264**, 745 (1999).
- [19] B. Feng, Z. Li, X. Zhang. *Thin Solid Films* **517**, 2803 (2009).
- [20] M. Battabyal, O. Beffort, S. Kleiner, S. Vaucher, L. Rohr. *Diamond Relat. Mater.* **17**, 1438 (2008).
- [21] E.T. Swartz, R.O. Pohl. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 605 (1989).
- [22] R. Prasher. *J. Appl. Phys.* **100**, 064302 (2006).
- [23] D.P.H. Hasselman, L.F. Johnson. *J. Compos. Mater.* **21**, 508 (1987).
- [24] R. Tavangar, J.M. Molina, L. Weber. *Scripta Mater.* **56**, 357 (2007).
- [25] K. Lichtenecker. *Phys. Z.* **10**, 25, 1005 (1909).
- [26] В.И. Логинов, В.Г. Кучеров. *ЖПМТФ* **3**, 120 (1991).
- [27] А.М. Дыхне. *ЖЭТФ* **59**, 7, 110 (1970).
- [28] Z. Hashin. *J. Appl. Phys.* **89**, 2261 (2001).
- [29] Z. Hashin, S. Shtrikman. *J. Appl. Phys.* **33**, 3125 (1962).
- [30] А.М. Абызов, С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов. *ФТТ* **53**, 48 (2011).
- [31] Физические величины: Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. Энергоатомиздат, М. (1991). С. 340.
- [32] K. Chu, Z. Liu, C. Jia, H. Chen, X. Liang, W. Gao, W. Tian, H. Guo. *J. Alloys Compd.* **490**, 453 (2010).
- [33] C.-W. Nan, R. Birringer, D.R. Clarke, H. Gleiter. *J. Appl. Phys.* **81**, 6692 (1997).
- [34] А.Ю. Клоков, Д.Ф. Аминев, А.И. Шарков, В.Г. Ральченко, Т.И. Галкина. *ФТТ* **50**, 2167 (2008).
- [35] R.J. Stoner, H.J. Maris. *Phys. Rev. B.* **48**, 16373 (1993).
- [36] C.B. Gundrum, D.G. Cahill, R.S. Averback. *Phys. Rev. B.* **72**, 245426 (2005).
- [37] W. Park, D.V. Baxter, S. Steenwyk, I. Moraru, W.P.Jr. Pratt, J. Bass. *Phys. Rev. B* **62**, 1178 (2000).